

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

T H È S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences (Physique.)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS SEMICONDUCTRICES
DES LAMES MINCES DE PHTALOCYANINE DE CUIVRE

par

Jean - Pierre FILLARD

Soutenue le

1967

devant la Commission d'Examen.

Jury :	MM.	J.P. ROIG ,	Président
		P. DUMONTET	} Assesseurs
		B. PICINBONO	
		W.E. SPEAR	

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

T H È S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences (Physique.)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS SEMICONDUCTRICES
DES LAMES MINCES DE PHTALOCYANINE DE CUIVRE

par

Jean - Pierre FILLARD

Soutenue le

devant la Commission d'Examen.

Jury : MM.

J.P. ROIG ,

Président

P. DUMONTET

B. PICINBONO

W.E. SPEAR

} Assesseurs

UNIVERSITEIT VAN ROTTERDAM

LIBRAIRIE DE ROTTERDAM

THESE

par M. J. H. VAN DER WERF
pour obtenir le grade de Docteur en Philosophie

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES SEMI-CONDUCTRICES
DES LAMES MINCES DE CHLORURE DE CUIVRE

par M. J. H. VAN DER WERF



Reçu le 10 Mars 1964

1000 1000 1000
1000 1000 1000
1000 1000 1000
1000 1000 1000

FACULTE des SCIENCES
de
MONTPELLIER

LISTE des PROFESSEURS

DOYEN: A. CASADEVALL

ASSESSEURS: P. DUMONTET - Ch. SAUVAGE

DOYEN HONORAIRE: P. MATHIAS

<u>PROFESSEURS HONORAIRES:</u>	R. JACQUES	J. SOULA
	M. CASTERAS	G. DENIZOT
	E. CARRIERE	J. GRANIER
	E. TURRIERE	Ch. BOUHET

PROFESSEURS TITULAIRES:

M. M. MOUSSERON	Chimie Organique
M. L. EMBERGER	Botanique
M. J.P. ROIG	Physique
M. P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Melle O. TUZET	Zoologie
Melle G. CAUQUIL	Chimie Organique
M. G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN	Chimie-Physique
Melle A.M. VERGNOUX	Physique
M. J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M. J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
M. E. KAHANE	Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M. B. CHARLES	Mathématiques Pures
M. J. MOTTE	Biologie Végétale
M. R. JOUTY	Physique
M. P. DUMONTET	Physique
M. R. LEGENDRE	Zoologie
M. I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M. A. CASADEVALL	Chimie Organique
M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M. J. ROBIN	Physique
M. A. POTIER	Chimie Minérale

M. R. LAFONT	Physique
M. R. JACQUIER	Chimie
M. J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M. J. REGNIER	Chimie
Mme J. CHARLES	Mathématiques
M. P. CAILLON	Physique
M. J. ROUZAUD	Chimie
M. Ch. SAUVAGE	Botanique
M. H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
M. A. MARTINEAU	Mathématiques
Mme G. VERNET	Biologie Animale
M. L. CECCHI	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE:

Mme M. L. de POUCQUES	Botanique (C.S.U. P.)
M. P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
Mme M. LAFON	Mathématiques
M. M. MATTAUER	Géologie
M. G. TOURNE	Chimie
M. L. EUZET	Zoologie (C.S.U. P.)
M. J. REMY	Géologie
M. H. ANDRILLAT	Astronomie
M. P. DEMANGEON	Géologie
M. A. BONNET	Botanique
M. M. SAVELLI	Physique
M. G. DELOUPY	Physique
Mme S. ROBIN	Physique
M. L. GRAMBAST	Botanique
M. J.P. LAFON	Mathématiques
Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
M. E. GROUBERT	Physique
Mme H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique

MAITRES DE CONFERENCES:

M. G. LAMATY	Chimie
M. R. GAUFRES	Chimie
M. F. PROUST	Géologie
M. A. BASSOMPIERRE	Physique
M. R. MARTY	Psycho-Physiologie
M. M. MAURIN	Chimie
M. J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U. P.)

M. J. PARIS	Zoologie
Melle A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U. P.)
M. P. MOLINO	Mathématiques
M. N. ROBY	Mathématiques (C.S.U. P.)
Mme PARIS-PIREYRE	Physiologie Végétale
M. G. BOUGNOT	Physique
M. Y. GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
M. F. BOMBRE	Physique (C.S.U. P.)
M. C. PUISSEGUR	Biologie Animale (C.S.U. P.)
M. P. VIALLET	Chimie (C.S.U. P.)
M. L. THALER	Géologie
N.	Mathématiques (M. BOUIX)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT:

M. M. LEFRANC	Mathématiques
M. A. STURER	Mathématiques
M. J. LEGRAND	Physiologie Animale

SECRETAIRE PRINCIPAL:

M. E. SIAU

A mes parents

A ma femme

A mes enfants

Ce travail a été effectué à l'Institut d'Etudes Nucléaires d'Alger en liaison avec le groupe "cristaux moléculaires" du Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure. Je remercie Monsieur le Professeur P. AIGRAIN, Directeur des Enseignements Supérieurs et Monsieur le Professeur P. DUMONTET d'avoir permis cette collaboration.

Je remercie également Monsieur le Professeur B. PICINBONO qui a toujours suivi mes efforts avec beaucoup de bienveillance.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur J. P. ROIG qui a bien voulu présider ce jury.

Monsieur le Professeur W.E. SPEAR de l'Université de Leicester a bien voulu faire un long voyage pour participer à ce jury, je le prie de trouver ici mes sincères remerciements.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur M. SCHOTT (E.N.S. Paris) et Monsieur G. DELACOTE (I.E.N. Alger) qui m'ont apporté, tout au long de ce travail, un soutien efficace et amical.

Je remercie également Messieurs les Professeurs P. DUMONTET et M. SAVELLI pour leur accueil à l'Université de Montpellier.

Enfin je n'aurais garde d'oublier tous ceux, chercheurs et techniciens, qui ont contribué à la réalisation de ce travail (tout particulièrement Monsieur BAUDON pour sa collaboration dévouée); qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

INTRODUCTION

L'étude des propriétés physiques des substances organiques a connu ces dernières années une considérable extension; il n'est pour s'en convaincre, que de considérer le volume des publications traitant de ce sujet qui paraissent actuellement chaque mois. Plutôt que d'allonger le catalogue des cristaux organiques "conducteurs", l'objectif primordial des programmes de recherche actuels est de comprendre les mécanismes électroniques qui se manifestent dans ces substances et de les relier aux propriétés physico-chimiques des structures (1). En d'autres termes, il s'agit d'explorer à l'échelle microscopique un immense éventail de substances pour en tirer, si la chose est possible, une théorie unitaire analogue par exemple, à la théorie des métaux.

Avant 1954, les connaissances que l'on a sont fragmentaires : quelques phénomènes physiques fondamentaux sont mis en évidence sans que leur étude soit poussée plus avant.

Ainsi, par exemple, en 1906, Pocchettino (2) découvre la photoconductivité de l'anthracène, mais il faut attendre 1948 pour que Vartanyan et Eley (3) mettent en évidence la variation activée de la conductivité dans certains colorants et en particulier dans les phtalocyanines : $\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{E}{kT}$. Il devient alors très tentant d'utiliser les théories bien connues relatives aux semiconducteurs classiques. Le pas est franchi en 1954 par Inokuchi (4) qui, pour la première fois, parle de "semiconducteur organique".

L'origine des porteurs de charge est attribuée à l'hybridation des orbitales 2Pz des atomes de carbone correspondant à des électrons situés de part et d'autre du plan de la molécule et appelés électrons π . Les énergies mises en jeu par ces électrons π , délocalisés et peu liés, sont relativement faibles. On peut envisager d'expliquer le phénomène de conduction électrique par un processus de "saut" ou "d'effet tunnel" de ces électrons entre les états excités de deux molécules adjacentes.

Après 1954, au contraire, on assiste à un effort de recherche mieux ordonné tant du point de vue du choix des matériaux que des techniques expérimentales employées ou des modèles théoriques développés.

Si nous écartons, à priori, les polymères qui, du fait de leur structure en longue chaîne et de l'absence d'ordre à grande distance, ont vraiment un caractère particulier, la diversification des substances étudiées autorise une classification des semiconducteurs organiques en deux catégories :

- Les cristaux moléculaires les plus simples sont l'iode I_2 et le soufre S_8 ; nous trouvons ensuite les composés polycycliques aromatiques (anthracène, tétracène, pyrène, etc...), les colorants (triphénylméthane, fuchsine, etc...) et les composés hétérocycliques (porphyrines, phtalocyanines ...). Les résistivités sont très importantes (au delà de $10^{12} \Omega \text{cm}$).

- Les complexes de transfert de charges : ces composés sont formés à partir de l'interaction de molécules très variées (par exemple des molécules aromatiques) qui se comportent comme des donneurs d'électrons D, avec d'autres molécules se comportant comme des accepteurs A; tels les quinones, les composés nitrés, etc... La combinaison des deux fonctions d'ondes A et D conduit à un gain d'énergie (énergie de résonance). Les structures cristallines ne sont pas encore très bien définies, mais les mesures de résistivités conduisent à des valeurs assez faibles (jusqu'à $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$). Les composés les plus étudiés sont ceux réalisés à partir de tétraméthylparaphénylènediamine (TMPD) ou de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ).

Les cristaux moléculaires constituent certainement la catégorie la plus étudiée et la mieux connue, les pôles d'intérêt étant constitués par l'anthracène et les phtalocyanines qui ont le plus souvent servi de support aux évaluations théoriques. Les investigations des propriétés électroniques de ces substances peuvent être classées grossièrement en deux groupes : le problème de la création des porteurs et celui de leur transport. Nous nous sommes surtout intéressés au problème du transport.

I - PHENOMENES DE TRANSPORT

DANS LES CRISTAUX MOLECULAIRES

Le travail expérimental et théorique de Kepler (5), Leblanc (6), Maxton, Jarnagin et Silver (7) mettant au point le calcul de la structure de bande et la méthode de mesure des mobilités d'entraînement par section optique pulsée de porteurs excédentaires dans l'anthracène cristallisé (cf. chapitre I-III-2) a permis de constater que

- a) les mobilités d'entraînement dans ces cristaux sont faibles ($\mu \approx 1 \text{ cm}^2/\text{V sec}$) et anisotropes.
- b) ces mobilités varient avec la température T comme T^{-n} (avec $0 \leq n \leq 2$).

La décroissance de μ lorsque la température augmente prévient toute interprétation du transport à partir d'un modèle de "saut". Par contre, on observe une telle variation dans le cas où les porteurs excédentaires se déplacent dans une bande (cf. discussion de Glarum (8)); ceci a conduit Leblanc à tenter le calcul de la structure de bande et de la mobilité des porteurs excédentaires dans l'anthracène (9).

Dans ce premier calcul, les hypothèses de départ sont les suivantes :

- Le cristal est rigide et les molécules fixes.
- Dans l'approximation du couplage fort (10) (il n'y a pas de terme d'échange coulombien entre molécules différentes) la fonction d'onde cristalline Ψ à un électron s'exprime par une somme de Bloch orbitales moléculaires ϕ_n ($\int \phi_m^* \phi_n d\tau$ négligeable)

$$\Psi_k(r) = \sum_n \phi_n(r-r_n) \exp(ikr_n)$$

r_n représentant la position du centre géométrique de la molécule n .

- Les orbitales moléculaires ϕ_n sont elles-mêmes construites dans l'approximation de Hückel par combinaison linéaire de fonctions d'onde 2 Pz de Slater de l'atome de carbone.

- Le potentiel d'interaction est une somme de 14 termes (Goeppert-Mayer et Sklar) de l'atome de carbone neutre.

La "bande de conduction" et la "bande de valence" ainsi construites se sont avérées fortement anisotropes et très minces.

La plus grande largeur des bandes pour les solides aromatiques du genre naphthalène, anthracène, est trouvée dans tous ces calculs bien inférieure à 0,2 ev ; le plus souvent la largeur est de l'ordre de kT ou plus petite.

La faiblesse de cette valeur n'est pas surprenante si l'on considère que le faible recouvrement des orbitales (10^{-3} entre 2 molécules adjacentes pour l'anthracène (11) n'autorise qu'une faible modification des niveaux moléculaires par le rapprochement cristallin.

Le modèle conventionnel des bandes ainsi que l'équation de Boltzman ne sont donc plus applicables à priori (8) (12). En effet, pour avoir une signification physique, le schéma de bande doit satisfaire aux conditions imposées par le principe d'incertitude de Heisenberg, à savoir que pour être considéré comme délocalisé l'électron doit avoir un libre parcours moyen au moins égal à l'intervalle intermoléculaire, ou bien, dans un autre langage, que l'incertitude en énergie due au processus de diffusion n'excède pas la largeur W de la bande de conduction.

Dans l'approximation du temps de relaxation τ constant (9) (13) (14), la mobilité μ s'exprime dans le schéma classique de l'électron délocalisé et dans le cas d'une faible densité de porteurs par

$$\mu = \frac{e}{kT} \langle \tau v_{th}^2 \rangle$$

v_{th} désignant la vitesse thermique du porteur considéré.

La valeur moyenne peut être calculée en utilisant la pondération d'une répartition de Boltzman

$$v_{th} = \frac{a}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$$

où "a" désigne la périodicité d'un réseau et $\frac{\partial E}{\partial k}$ la courbure de la bande dans l'espace réciproque (12).

Lorsque la largeur des bandes est de l'ordre de 0,5 kT, la probabilité de Boltzman ne varie que d'un facteur 1,7 sur cet intervalle. La quantité $\langle v_{th}^2 \rangle$ est donc pratiquement indépendante de T et reste très voisine de sa valeur maximum correspondant à une température infinie (9) (15).

$$v_{th} = \frac{Wa}{\hbar} \quad \text{ce qui nous donne} \quad \mu \approx \frac{e\tau}{kT} \frac{Wa^2}{\hbar^2}$$

si W désigne la largeur de la bande de conduction.

Nous pouvons ainsi, en utilisant le principe d'incertitude de Heisenberg obtenir la limite de validité du schéma de bande classique (8) (14) (15) à partir de la mesure de la mobilité.

$$\frac{\hbar}{\tau} < W \quad \text{entraîne} \quad \mu > \frac{ea^2}{\hbar} \frac{W}{kT}$$

ce qui correspond approximativement à $\mu \gg 1 \text{ cm}^2/\text{v sec}$ (8) (12).

Il conviendra donc de résister à la tentation de discuter sans précautions de nos résultats en termes de schéma de bandes (8) classique.

Une autre conséquence, assez curieuse, de ce transport par bande mince apparaît dans le calcul de la mobilité de Hall : Leblanc a en effet montré (13), dans le cas où $W \approx kT$, que l'effet Hall pouvait prendre des valeurs anormales en grandeur

$$\frac{\mu_H}{\mu_D} \gg 1.$$

D'autre part, du fait de l'anisotropie de la structure cristalline et donc de la structure de bande, il apparaît pour certaines directions des valeurs négatives de μ_H . Les porteurs d'un signe donné sont alors déviés dans la direction opposée au sens habituel ; la mesure simultanée des mobilités Hall et des mobilités d'entraînement constitue alors un excellent critère de validité pour le modèle, la vérification expérimentale de la théorie vient d'être réalisée de façon satisfaisante pour l'anthracène (16) par Delacote et Schott ainsi que par Dresner (17).

Depuis le premier calcul de Leblanc, ce modèle a été étudié à plusieurs reprises dans le détail (18) entre autre par Katz et al, puis Silbey et al (19).

Les principales modifications introduites par ces calculs portent sur les points suivants :

- l'affinement des fonctions d'ondes ϕ_n
- le nombre plus grand de molécules considérées
- l'intervention de l'interaction vibronique et des termes d'échange

- enfin la validité de l'approximation adiabatique qui n'est pas forcément justifiée: étant donnés les faibles recouvrements d'orbitales le déplacement des centres géométriques des molécules n'est pas forcément négligeable; il est alors nécessaire de tenir compte des vibrations du réseau, mais il existe peu d'informations sur le terme d'interaction électron-réseau (8) (12).

Holstein (20) a pu ainsi construire pour des réseaux polaires des paquets d'onde électron-phonon transportant autour du porteur une déformation du réseau. Ce type de calcul de "polaron" (21) a été, par la suite, étendu au cas des cristaux non polaires par Yamashita (22) et Kurosawa (23). Le porteur ainsi "localisé" se déplace en un temps t d'un site j à un site $j+u$ avec une probabilité $\mathcal{P}(j; j+u; t) = \frac{t}{\tau}$

conduisant à une mobilité

$$\mu = \frac{ea^2}{kT\tau} = \frac{ea^2}{\hbar^2} \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\beta^2}{(\hbar\omega_0)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}} \exp - \frac{\gamma \hbar \omega_0}{4 kT}$$

où γ est un paramètre d'interaction électron-réseau, ω_0 le mode vibratoire, supposé unique, du réseau.

Cette dépendance exponentielle de μ fonction de $\frac{1}{T}$ n'est d'ailleurs pas forcément observée dans le cas d'un tel transport par "hopping process"; en effet lorsque l'énergie de polarisation est assez faible ($\gamma < 10$) la mobilité peut rester constante ou même décroître quand la température croît (9). Nous discuterons au paragraphe IV-IV de la distinction du "hopping process" par rapport au modèle de bande dans le cas où la loi $\mu \sim \exp - \frac{E}{kT}$ est observée.

Enfin, un autre modèle a été proposé par Keller et Rast (24), puis revu par Tredgold (25), utilisant un mécanisme de transport par effet tunnel d'une molécule à la suivante. L'effet du champ électrique appliqué étant alors de réduire la largeur efficace de barrière à traverser, modulant ainsi son coefficient de transmission et donnant un sens préférentiel à l'écoulement des porteurs. Ce modèle reste tout à fait dans l'esprit du schéma de bande : si l'on considère que le libre parcours moyen est égal à la distance moyenne intermoléculaire. La dépendance en température de la mobilité est alors due à la variation d'amplitude des vibrations thermiques, la valeur moyenne de la largeur de la barrière intermoléculaire varie avec T . Tredgold fait cependant remarquer que ce mécanisme conduit toujours à une mobilité fonction croissante de la température, mais il conviendrait de tenir compte dans le calcul de la dilatation du cristal quand T augmente, cet effet étant opposé à l'amincissement des largeurs moyennes de barrière intermoléculaires.

Dans ce dernier cas, de même que dans le cas d'un "hopping process" certains auteurs mettent en doute la possibilité d'existence d'un effet Hall (26) (27).

II - CREATION DES PORTEURS

De même que par leurs propriétés de transport les cristaux moléculaires diffèrent profondément des semiconducteurs minéraux classiques par les mécanismes mis en jeu pour la création de porteurs (28).

Il est bien connu que l'absorption d'un photon par un cristal moléculaire crée une excitation localisée qui peut se déplacer dans le cristal d'une molécule à l'autre avec une vitesse dépendant des interactions entre molécules (29). Cet exciton crée une paire de porteurs à la suite d'une interaction avec une impureté, un défaut, un autre exciton ou bien la surface (30); ces deux derniers types de collision ont été particulièrement étudiés à propos de la photoconductivité de l'anthracène (31) (32), où Silver et al. avaient trouvé expérimentalement une variation du photocourant proportionnelle au carré de l'intensité lumineuse incidente. Cependant la création de porteurs par l'intermédiaire d'excitons neutres n'est pas une loi générale, il est fort probable que dans certaines substances telles que les phtalocyanines, la création soit directe (33) et le spectre d'absorption du cristal est plus différent de celui de la molécule seule que dans le cas de l'anthracène (cf. chapitre V).

Par contre, la possibilité d'injecter des porteurs à partir d'un contact métal-semiconducteur organique est beaucoup moins connue bien que quelques études de courants limités par charge d'espace aient été effectuées sur l'anthracène (34) (35), le naphtalène (36) ou le terphenyle (37).

Les corps les mieux étudiés parmi les cristaux moléculaires organiques sont donc l'anthracène et les phtalocyanines. Il nous a paru plus judicieux d'essayer de pousser plus avant la connaissance que nous avons d'un de ces matériaux plutôt que de nous égarer dans le vaste catalogue de la chimie organique.

Les phtalocyanines constituent une famille très intéressante pour de nombreuses raisons : la forme cristalline est commune à la plupart des cristaux organiques, la molécule a une structure semblable à celle des composés fondamentaux étudiés en biologie (chlorophylle et hémoglobine), enfin la connaissance que l'on a des propriétés électriques permet d'espérer des mobilités plus élevées que dans l'anthracène; c'est aussi le premier cristal moléculaire où un effet Hall ait pu être mis en évidence.

D'autre part, l'étude de ces substances est grandement facilitée par leur bonne stabilité physique et chimique.

Cependant l'inconvénient majeur limitant les mesures possibles sur ce genre de substance réside dans l'importance des résistivités; nous avons donc choisi d'étudier une structure où le facteur géométrique soit très favorable, c'est à dire la lame mince prise dans le sens de son épaisseur; en outre, nous avons appliqué à ces échantillons des techniques de mesure très puissantes qui avaient donné sur d'autres isolants des résultats intéressants:

Ainsi l'injection électrique, à partir d'un contact métallique à l'obscurité avait permis d'explorer la répartition des pièges dans CdS, tandis que l'injection optique pulsée apportait quelques informations sur les propriétés de transport de monocristaux tels que CdS, CdSe, gaz rares solidifiés ou de couches amorphes (Se).

Nous avons donc tenté de mesurer les paramètres caractéristiques du transport de porteurs dans les lames minces de CuPc en utilisant soit des porteurs injectés électriquement à partir d'un contact ohmique (en continu et en impulsion), soit optiquement par un éclair lumineux intense et bref.

Après avoir précisé l'état de nos connaissances sur ce matériau, ainsi que les diverses mesures déjà effectuées, nous développerons nos intentions (chapitre I) ainsi que les dispositifs expérimentaux mis en oeuvre (chapitre II).

Nous examinerons ensuite les résultats obtenus en injection électrique (chapitre III), puis en injection optique (chapitre IV) à propos des propriétés de transport.

Enfin, une étude quantitative des charges injectées optiquement nous donnera (chapitre V) quelques aperçus sur les propriétés caractéristiques de création et de destruction des porteurs.

En conclusion, ces résultats seront discutés et rassemblés dans un schéma général d'interprétation.

CHAPITRE I

----- PROPRIETES DE LA PHTALOCYANINE DE CUIVRE ----- ET APERCU DES METHODES D'ETUDE UTILISEES -----

I-I LE MATERIAU

Les phtalocyanines, produit de synthèse, furent "découvertes" cinq fois de suite entre 1907 et 1929 (38). En 1933, Linstead détermine les structures et les synthèses de la phtalocyanine sans métal (H_2Pc) et des composés métalliques dont la phtalocyanine de cuivre ($CuPc$). En 1935, $CuPc$, produite industriellement, est utilisée pour la première fois comme colorant sous le nom de "bleu monastral".

I-I-1

La molécule de phtalocyanine est remarquablement symétrique et plane (Symétrie D_{4h}); elle contient 40 électrons π et peut retenir un atome métallique en son centre par liaison covalente ($CuPc$) ou par liaison ionique (M^+Pc^-). La molécule de $CuPc$: $(C_5H_4N_2)_4 \cdot Cu$ est représentée figure 1.

Il existe trois formes de polymorphes (38) dont une seule est stable : la forme β .

a - La forme β s'obtient par sublimation à des pressions supérieures à 1/10 de mm de mercure : Barrett et al (39) ont mis au point une méthode de croissance par entraînement en phase gazeuse dans un gaz neutre (azote ou gaz carbonique). Les cristaux ont la forme de fines aiguilles dont l'axe correspond à l'axe b. L'analyse par rayons X réalisée par Robertson (40) a montré que la structure était monoclinique à base centrée (fig. 2) à deux molécules par cellule (groupe de symétrie C_{2h}^5).

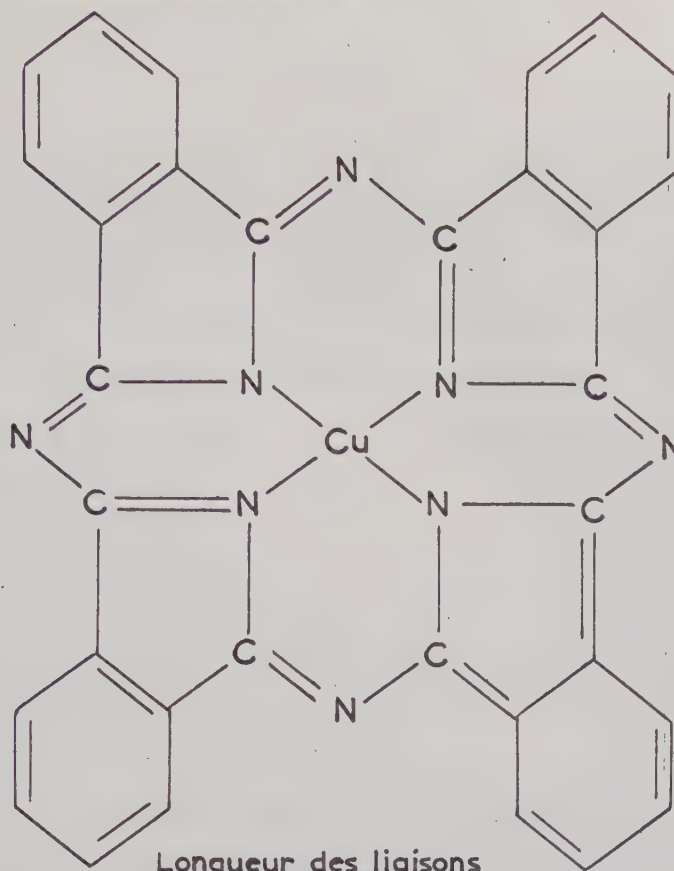
Au cours de notre travail, nous avons pu, en collaboration avec G. Delacote et M. Schott, fabriquer des monocristaux en utilisant la méthode de Barrett (39) (41) ; les plus belles aiguilles obtenues ont 2 à 3 cm de long (axe b) sur 2 mm de large et 1 mm d'épaisseur. Ces aiguilles nous ont servi de témoin cristallographique dans l'analyse aux rayons X des couches minces.

Nous verrons plus loin que nos échantillons sont de la forme β bien que les conditions de préparation (cf. I-IV) ne soient pas les conditions normales d'obtention de cette forme.

b - La forme α moins bien connue s'obtient sous forme microcristalline en précipitant dans l'eau glacée une solution de phtalocyanine dans l'acide sulfurique concentré. C'est la forme habituelle des lames minces microcristallines obtenues à partir de sublimation sous vide à des pressions inférieures à 1/10 de mm de mercure (42) (43). La structure cristalline déterminée par Robertson est orthorhombique. Cette forme cristalline est métastable, la transition $\alpha \rightarrow \beta$ se faisant vers 300°C (43).

c - Enfin la forme γ mise en évidence très récemment (44) est pratiquement inconnue.

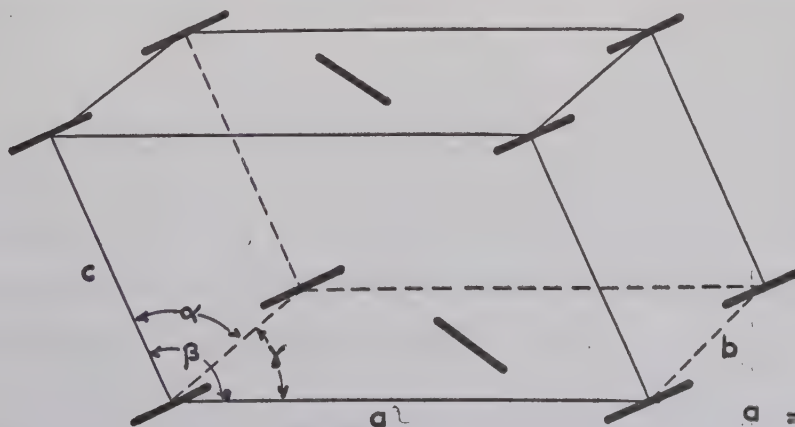
Structure de la molécule de phtalocyanine de cuivre



Longueur des liaisons

C-N $1,38 \text{ \AA}$. C-C $1,47 \text{ \AA}$ (cycle central)
 C-C $1,40 \text{ \AA}$ (cycle benzenique) . N-N $2,60 \text{ \AA}$ (cycle central)

Position des molécules de phtalocyanine de cuivre β (système monoclinique)



$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 120^\circ 6'$$

$$a = 19,6 \text{ \AA}$$

$$b = 4,7 \text{ \AA}$$

$$c = 14,6 \text{ \AA}$$

Fig: 1 et 2

I-I-2

Nous avons utilisé pour l'ensemble de ce travail de la poudre de phtalocyanine de cuivre chimiquement pure, purifiée par triple sublimation sous vide, fournie par CIBA. (Des essais ont également été effectués avec un matériau non sublimé provenant de la BASF, les résultats ont été irréproductibles et sans signification aucune, tant pour l'injection électrique qu'optique).

Tous les échantillons ont été préparés par sublimation sous vide à des pressions de l'ordre de quelques millièmes de mm de mercure.

La sublimation s'effectue en chauffant électriquement un creuset de silice, contenant de la poudre de CuPc. Le chauffage est augmenté graduellement de façon à assurer une montée régulière en température.

La sublimation commence vers 400 à 500°C, le long des parois du creuset; on laisse alors la phtalocyanine se sublimer lentement et se déposer sur le support qui n'est chauffé que par le rayonnement du creuset (sa température atteint environ 110°C pendant l'opération). La vitesse de déposition est d'environ 1 micron par heure.

Le support est constitué par une lame de verre "porte-objet" convenablement nettoyée au mélange sulfo-chromique puis au tetrachlorure de carbone, rincée à l'eau distillée puis à l'alcool et séchée sous vapeur d'alcool; il est préalablement recouvert d'une couche conductrice (évaporation d'or ou dépôt transparent de SnO_2).

Tous les films ont été étudiés dans le sens de l'épaisseur. Les couches ont un aspect homogène, elles adhèrent très bien au support; lorsque l'épaisseur dépasse cinq microns, l'aspect de la surface devient velouté.

DIFFRACTION ELECTRONIQUE

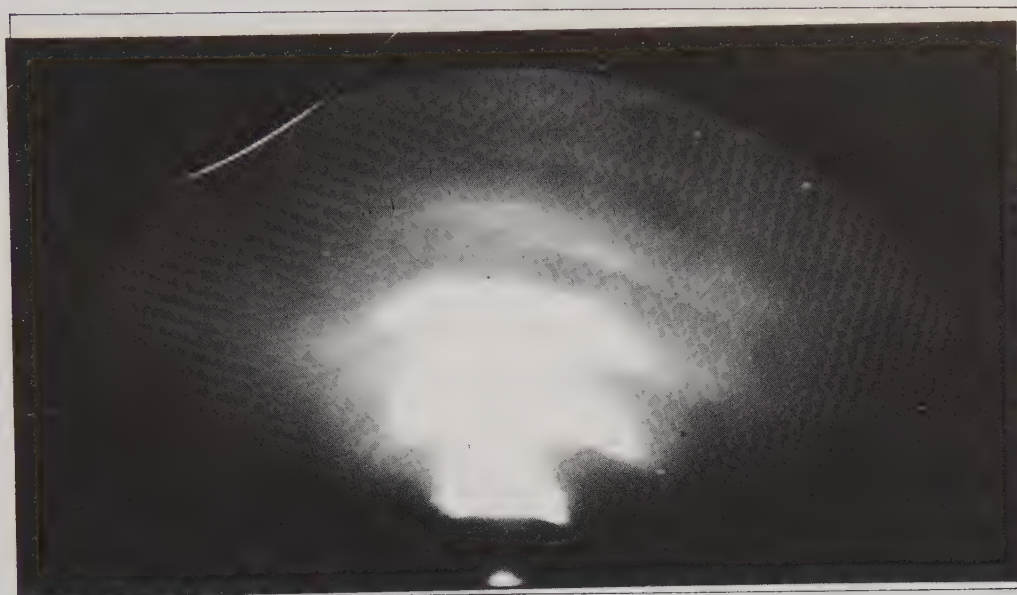


Fig: 3

DIFFRACTION X

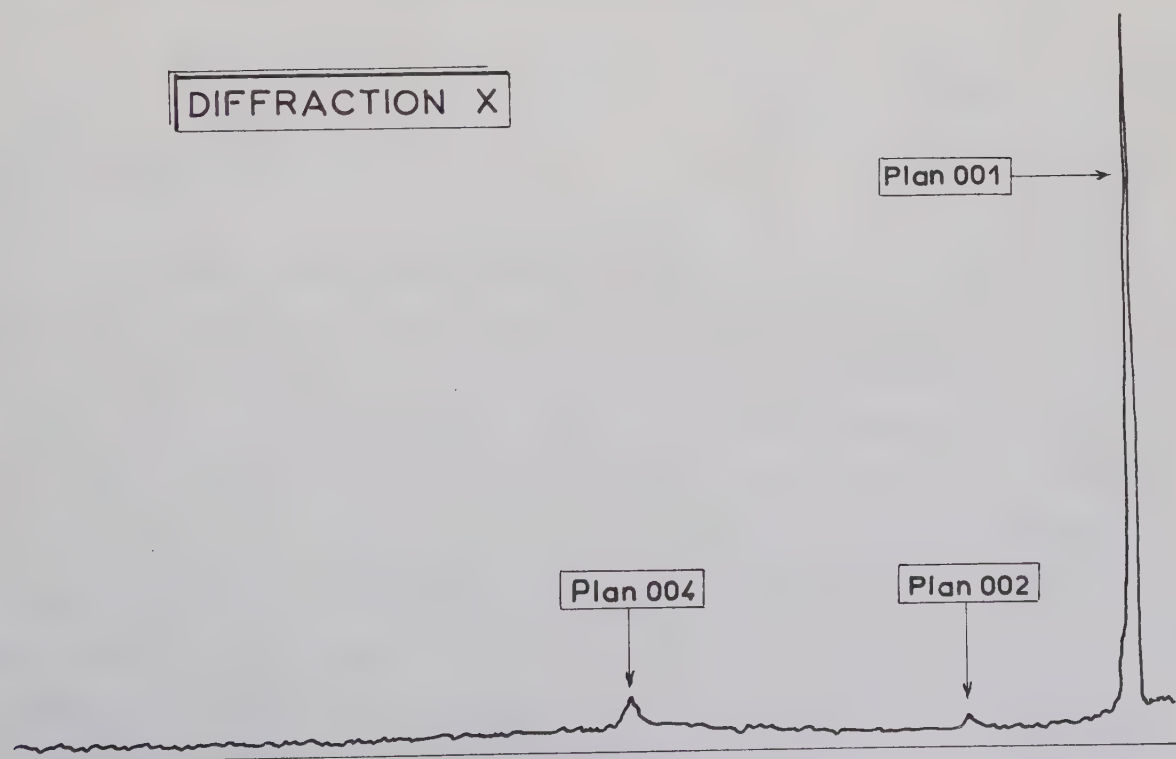


Fig : 4

Une étude (réalisée à l'I.E.N. par M. Marucchi) de diffraction électronique sur une couche mince déposée sur film d'or nous a montré une série d'anneaux de faible intensité caractéristiques d'une organisation cristalline (fig. 3) (43).

M. le Professeur CAPELLA (Faculté des Sciences de Marseille) a bien voulu effectuer ensuite pour nous une analyse aux rayons X (fig. 4) qui a montré que la forme polymorphe de nos couches minces est la forme β (monoclinique) et que leur structure est microcristalline.

L'analyse d'un monocristal par la méthode du cristal tournant nous a permis de repérer l'axe b :

l'accolement des cristallites s'effectue suivant le plan 001, c'est à dire que le plan ab est parallèle au support. La proportion de matériau amorphe est négligeable sur les lames étudiées (d'épaisseur supérieure à 2μ). La figure 4 montre les réflexions sur les plans 001, 002, 004 permettant la détermination du paramètre c'.

Il n'a pas été possible d'obtenir d'informations sur la taille des cristallites ou sur la variation relative de cette taille lorsque l'épaisseur de la couche augmente.

Il est assez surprenant de trouver des couches minces qui soient directement de forme β en effet nous avons vu que cette forme polymorphe ne se rencontre en principe que pour des sublimations se faisant à des pressions supérieures à 1/10 mm de mercure (42) (43), la forme habituelle étant la forme α . Il est probable que nos conditions expérimentales de sublimation (nacelle profonde de silice, chauffage régulier, évaporation très lente et support chauffé par rayonnement) ont favorisé la croissance de la forme cristalline la plus stable. Ce point est d'ailleurs relativement secondaire : Harrison et Ludewig ont montré récemment (43) que les importantes différences de conductivité et d'énergie d'activation observées entre les formes β et α (44) n'étaient en fait dues qu'à la présence d'oxygène adsorbé et non à un mécanisme intrinsèque.

I-II PROPRIETES ELECTRONIQUES CONNUES

Vartanjan (3) a été le premier à s'intéresser aux propriétés électriques de lames minces de la phtalocyanine; ses résultats montrent que la conductivité $\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{E}{kT}$ varie exponentiellement avec l'inverse de la température.

Par la suite, les valeurs trouvées (à haute température) pour l'énergie d'activation de la conductivité par différents auteurs travaillant sur des monocristaux (45) (46) (47) (48) ont conduit (en supposant le niveau de Fermi au milieu de la bande interdite) à une largeur de bande $E_g = 2E = 1,6$ à $1,7$ ev. Les résistivités sont très importantes (à température ambiante $\rho_0 \approx 10^{13} \Omega \text{ cm}$) et semblent dépendre de l'atmosphère ambiante (47). De plus, cette même énergie d'activation se retrouve de façon satisfaisante dans le seuil d'absorption lumineuse tandis que la photoconductivité se poursuit jusque dans l'infrarouge proche (49). Malgré le faible nombre de porteurs présents, des mobilités de Hall ont pu être décelées (46) (50), conduisant à la détermination d'une conduction par trous : Heilmeyer trouve ainsi une mobilité de Hall de l'ordre de $75 \text{ cm}^2/\text{v sec.}$ à 300°K , le signe de la tension Hall s'inversant vers 100°C . (cf. discussion en conclusion). Le matériau est alors de type n en-dessous de 100°C et de type p au-dessus.

D'autre part, certains auteurs ont effectué des mesures sur des lames minces sublimées sous vide, en particulier Kearns, Calvin, Tollin qui rapportent des mesures de photoconductivité en impulsion (51) sur des échantillons de H_2Pc .

De la forme des impulsions de courant ainsi obtenues ces auteurs déduisent pour la mobilité des trous une valeur de l'ordre de 10^{-2} à $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V. sec.}$ en développant un modèle de diffusion et en distinguant une conductivité de surface et de volume. Au cours d'un autre travail, ces mêmes auteurs ont essayé d'évaluer la mobilité en estimant le nombre de porteurs libres égal au nombre de spins non appariés mesuré par résonance de spin électronique; la valeur trouvée par cette méthode est de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V. sec.}$

Parallèlement à ces travaux, une équipe russe (Térénin et al) (52) détermine les temps de réponse de la photoconductivité (10^{-5} à 10^{-2} sec.).

Il était donc très tentant d'adopter pour la phtalocyanine un modèle de bandes fines, et ceci d'autant plus que les mobilités Hall mesurées semblaient plus importantes que dans l'anthracène; Heilmeyer a même trouvé "évident" l'existence d'un effet Hall inverse dans la phtalocyanine (53).

En effet, d'après les résultats de mesure d'effet Hall, si l'impureté présente (constituée par de l'oxygène) se comporte comme un accepteur, le rapport des mobilités de trous et d'électrons : $\frac{\mu_p}{\mu_n}$ doit être égal à 1,5 à 373°K et inférieur à 0,2 à 300°K une telle rapidité de variation est étonnante. D'autre part, il est peu probable que l'oxygène puisse être considéré comme un donneur. Pour trancher la question, Heilmeyer se réfère à des travaux sur lames minces : effet de champ (54) et mesure de tension photoélectrique de surface indiquent, de même que l'effet thermoélectrique (48), que CuPc est de type p. Il est donc possible que l'effet Hall mesuré soit, comme pour l'anthracène et du fait de la minceur des bandes (12) anormal à la fois en signe et en grandeur; la structure cristallographique de CuPc, analogue à celle de l'anthracène, ne s'y oppose pas.

I-III LES INTENTIONS

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier les propriétés de transport dans CuPc d'une façon plus détaillée et en utilisant de nouvelles techniques expérimentales. Pour cela nous avons appliqué à nos échantillons deux méthodes d'injection de porteurs dont nous allons examiner rapidement les principes :

CuPc étant, de même que CdS, S_8 , Se etc... un bon isolant, c'est à dire un semiconducteur possédant peu de porteurs thermiques susceptibles de se déplacer, notre première préoccupation sera donc de fournir à nos échantillons une source "artificielle" abondante de porteurs de charge.

Pour cela deux possibilités se dégagent : ou bien engendrer des porteurs dans l'échantillon ou à sa surface par l'absorption de photons capable d'ioniser des impuretés ou de créer des paires électrons-trous, ou bien faire pénétrer sélectivement un porteur dans CuPc en utilisant l'émission d'un contact métallique particulier.

Nous allons examiner en premier lieu cette dernière possibilité.

I-III-1 Injection à partir d'un contact métallique

a) Répartition des potentiels au contact métallique semiconducteur

Dans un milieu cristallin, les électrons sont mobiles (55) (56), mais restent liés au cristal et ne peuvent franchir facilement la surface : ceci entraîne que leur énergie propre est plus faible à l'intérieur du cristal qu'à l'extérieur. On appelle travail d'extraction $\bar{W}$ l'énergie qu'il faut communiquer à un électron proche de la surface et situé au niveau de Fermi pour le porter en un point de l'espace libre immédiatement à l'extérieur du solide.

Diagramme des niveaux d'énergie électronique

d'un métal et un semiconducteur

lorsque ces deux milieux sont rapprochés jusqu'au contact

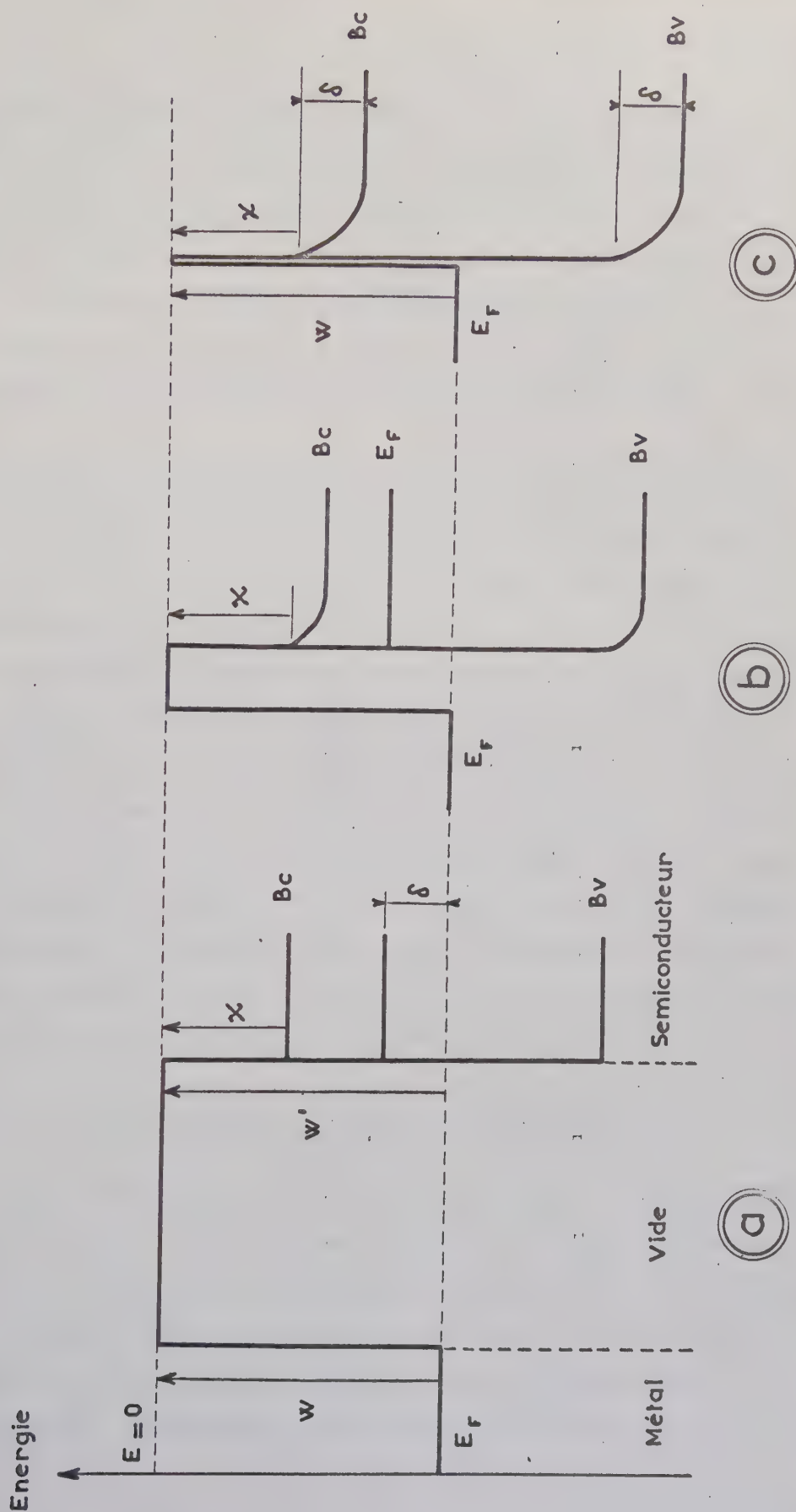


Fig: 5

Dans le cas particulier d'un semiconducteur on définira également "l'affinité électronique" χ c'est à dire l'énergie minima qu'il faut fournir à un électron situé au fond de la bande de conduction pour le faire sortir dans le vide. Les variations de ces "micro potentiels" au voisinage d'une surface sont très rapides puisqu'elles découlent de forces de liaison à très court rayon d'action (valeur typique 10^8 V/cm sur un intervalle inter-atomique) et peu sensibles aux conditions extérieures.

Nous avons représenté, figure 5.a, le diagramme des niveaux d'énergie pour un métal et un semiconducteur (de type n par exemple) séparés par le vide. Dans chacun de ces deux milieux le potentiel chimique (niveau de Fermi) est constant.

Rapprochons maintenant les deux milieux cristallins (fig. 5.b) progressivement jusqu'au contact des deux surfaces (fig. 5.c). Les échanges d'électrons par effet thermoionique ou par effet tunnel ou par conduction lorsqu'il y a contact, permettent aux deux milieux de se mettre en équilibre thermodynamique. Ainsi dans le cas de notre figure ($\bar{W} > \bar{W}'$) les électrons ont tendance à se déplacer vers le métal, formant au voisinage de la surface une charge d'espace qui donne une courbure aux bandes. Le champ électrique local dû à cette charge d'espace est en général beaucoup plus petit que le champ cristallin, il ne modifie donc pas $\bar{W}$ ou χ .

b) Emission thermoionique d'un contact

Supposons maintenant la structure précédente (57) (58) "polarisée" par un champ électrique extérieur ou "macroscopique" de telle sorte que les électrons soient attirés du métal vers le semiconducteur. Si les potentiels chimiques sont égaux la bande de conduction reste plate au contact métal semiconducteur, on dit que l'on a un contact neutre. La répartition des potentiels est schématisée fig. 6.

CONTACT NEUTRE

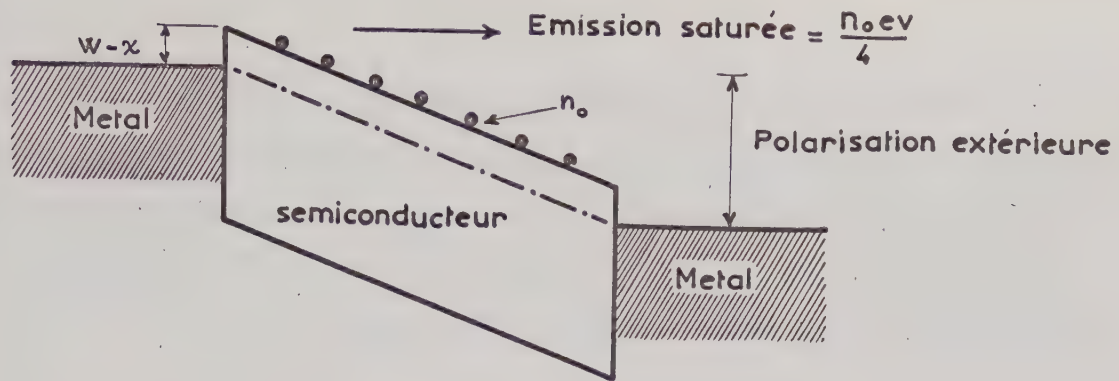


Fig: 6

Densité des électrons et potentiel au voisinage d'un contact ohmique

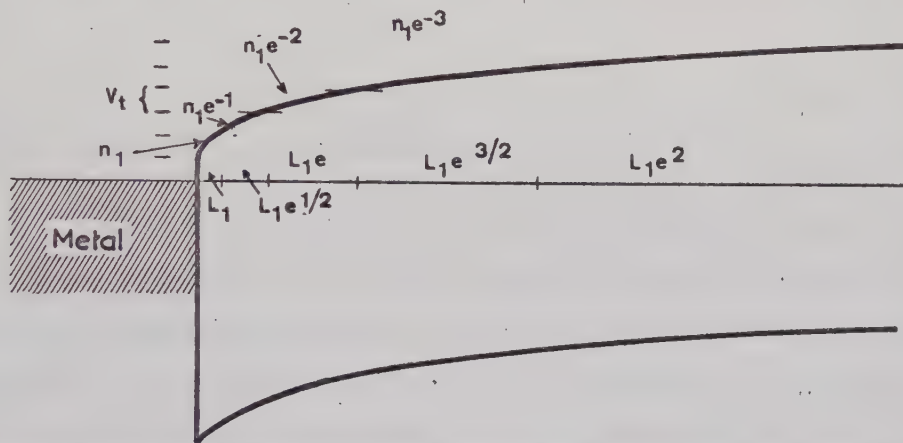


Fig: 7

Distribution du potentiel près d'un contact ohmique pour deux tensions appliquées.

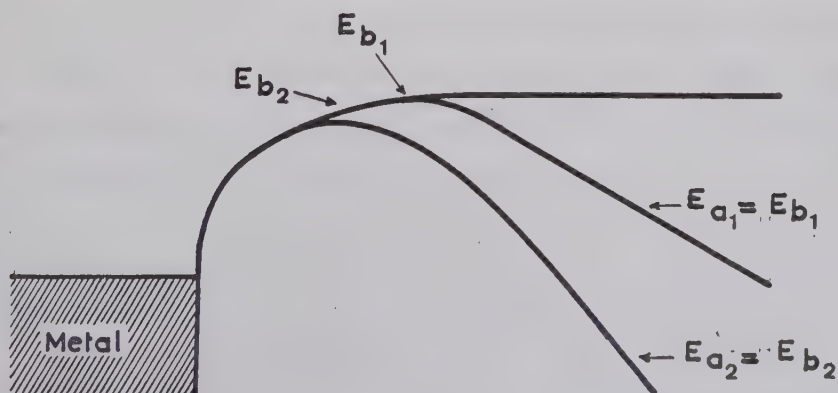


Fig: 8

Le courant maximum que l'on peut tirer d'un contact est réalisé par l'émission thermoionique du métal au-dessus de la barrière de potentiel dans le semiconducteur. Si on écrit le bilan détaillé du courant dans la région de saturation on voit que le courant thermoionique est égal au courant brownien dans le sens opposé, et la saturation est atteinte pour un champ $\mathcal{E}$ tel que

$$\frac{n_o e v_{th}}{4} = \mathcal{E} n_o e \mu$$

où n_o désigne la densité d'électrons libres dans le semiconducteur, v_{th} leur vitesse thermique

$$\mathcal{E} = \frac{v_{th}}{4\mu} \quad \text{V. cm}^{-1}$$

Ainsi pour les valeurs typiques correspondant au CdS $\mu = 10^2 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ et $v_{th} = 10^7 \text{ cm/s}$, on obtient pour $\mathcal{E}$: $\mathcal{E} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ volts/cm}$.

Pour des champs électriques inférieurs à cette limite, il est évident que l'on dispose au contact métal-isolant d'un nombre d'électrons supérieur à la quantité qui pénétrera dans le matériau. On qualifie un tel contact d'"ohmique" en ce sens qu'il peut fournir un complément d'électrons, en particulier dans le cas où l'on augmenterait la conductibilité de l'isolant, par exemple en l'éclairant fortement. Lorsque le champ électrique est trop fort, ou lorsque l'éclairement est trop intense, l'émission électronique du contact se sature et ne suffit plus à la demande du cristal, on dit alors que le contact est "bloquant".

En réalité, de tels contacts neutres sont hypothétiques, les niveaux de conduction ou de valence ne demeurent jamais rigoureusement "plats" au voisinage du contact il existe toujours une courbure plus ou moins importante de ces niveaux présentant au contact même un écart ΔV rapport à leur position dans la masse du semiconducteur. Le champ électrique limite est alors diminué par un facteur $\exp\left(-\frac{e\Delta V}{kT}\right)$.

Enfin pour les valeurs de ΔV telles que $\mathcal{E} < \frac{kT}{eL}$ où L est la longueur de l'échantillon le contact se comporte comme une diode où le courant inverse est saturé pour un champ appliqué de quelque $\frac{kT}{e}$.

c) Contacts ohmiques

Nous avons donc qualifié "d'ohmique" un contact capable de fournir une réserve de porteurs, libres d'entrer dans le semiconducteur autant qu'il le faut (52) (60) (61). On peut également dire que dans un tel contact les bandes, dans le semiconducteur, se courbent de façon à accroître la densité de porteurs au contact (région d'accumulation) par rapport au volume du semiconducteur. Cette définition inclut aussi le cas où une lumière fortement absorbée au voisinage du contact fournit une source importante de porteurs : même en l'absence d'une "courbure de bandes" le contact est cependant ohmique. De même des contacts bloquants dont la barrière est assez mince pour permettre le passage par effet tunnel de porteurs du métal dans le semiconducteur agissent comme des contacts ohmiques. Enfin un contact neutre agit comme un contact ohmique en ce sens qu'il donne la loi d'Ohm jusqu'à saturation de l'émission. Un contact neutre n'a pas une réserve de porteurs d'une densité qui excède la densité en volume des porteurs et ne peut donner lieu à des courants de charge d'espace.

Nous avons représenté figure 7 un contact ohmique métal-semiconducteur (ce dernier ayant le travail d'extraction le plus fort $\bar{W} > \bar{W}'$). La distribution de potentiel dans le semiconducteur est donnée par le calcul de Mott et Gurney (62) en prenant l'origine à la surface :

$$V = 2 V_t \operatorname{Log} \left(\frac{x}{L_1} + 1 \right)$$

en posant

$$V_t = \frac{kT}{e}$$

$$\text{où } L_1 = \left(\frac{\epsilon V_t}{2\pi n_1} \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} L_D$$

L_D : longueur de Debye
 n_1 : densité de porteurs
à la surface

La charge se répartit alors de telle sorte que la moitié de la charge totale se trouve répartie sur une distance égale à une longueur de Debye.

Considérons un champ appliqué E_{a_1} (fig. 8) inférieur au champ électrique dans la dernière longueur de Debye; l'application brutale de ce champ abaisse la barrière de potentiel de moins de V_t et le contact fournit par diffusion le courant juste nécessaire au semiconducteur sans transitoire notable. Par contraste appliquons au semiconducteur un champ E_{a_2} (fig. 8) beaucoup plus grand ($E_{a_2} > 100 E_{a_1}$) à $t = 0$ ce champ annule le champ électrique de la couche chargée en un point situé à plusieurs longueurs de Debye de la dernière d'entre elles. Comme auparavant le champ de diffusion est égal au champ appliqué, il en résulte que le contact va commencer à fournir au semiconducteur un courant plus de 10^3 fois supérieur au courant dans le semiconducteur. Cette discussion est nécessaire pour comprendre les conditions d'observation des forts courants de charge d'espace transitoires signalés par Smith (59) (cf. chapitre III-I-3).

d) Contacts ohmiques avec CuPc

Nous avons négligé cependant les états de surface qui peuvent isoler l'intérieur du semiconducteur du champ entre celui-ci et le métal. Cette approximation est justifiée tant que la densité d'état de surface au voisinage du niveau de Fermi est inférieure à 10^{12} cm^{-2} . Des densités de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} peuvent absorber la plus grande part de la différence de potentiel de contact dans l'intervalle entre les réseaux cristallins du métal et du semiconducteur, et donc faire écran à l'intérieur de celui-ci. ($E = \frac{\sigma}{\epsilon}$ implique $\Delta W \simeq 1 \text{ Volt}$).

Nous voyons donc que le critère du travail d'extraction ne constitue, pour choisir un contact ohmique ou bloquant, qu'un guide grossier; ce critère serait valable si les travaux d'extraction du métal et du semiconducteur n'étaient pas modifiés par le contact, en réalité les couches de dipôles sur les deux surfaces contribuent aux travaux d'extraction et interagissent au contact d'une manière impossible à prévoir.

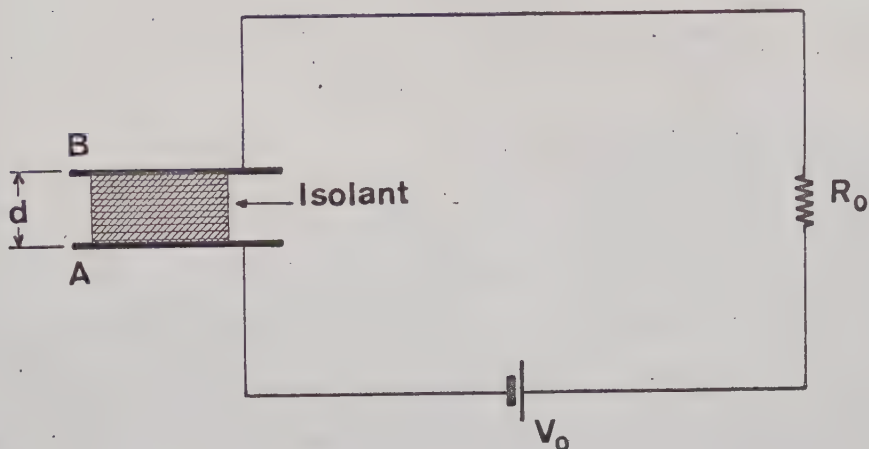
Il est donc bien évident qu'une étude précise d'un contact donné nécessite au préalable une connaissance très détaillée des matériaux utilisés. Il serait donc illusoire de tenter une telle analyse sur nos couches minces de CuPc dans l'état actuel de nos connaissances sur ce matériau. Nous nous contenterons donc avec Rose (58) (60) (61) de définir le contact "ohmique" comme un réservoir inépuisable de charges prêtes à entrer dans le matériau par opposition au contact "bloquant" qui, lui, ne peut fournir qu'une quantité négligeable de charge par rapport à ce que demande l'échantillon; nous garderons cependant en mémoire la possibilité d'observer à plus fort niveau la saturation de nos contacts ohmiques.

Pour commencer cette étude, prenons comme guide les potentiels chimiques $\bar{W}$: pour Au, Ag, Al la littérature donne des valeurs de $\bar{W}$: $4,2 < \bar{W} < 4,7$ (63) peu différentes des estimations de Kearns et Calvin (51) pour NiPc, CuPc, H₂Pc (sous forme de lame mince). On peut donc supposer Au ohmique aux électrons. Cette hypothèse, faite d'ordinaire sans autre justification, (50) (64) pourra être vérifiée dans notre étude.

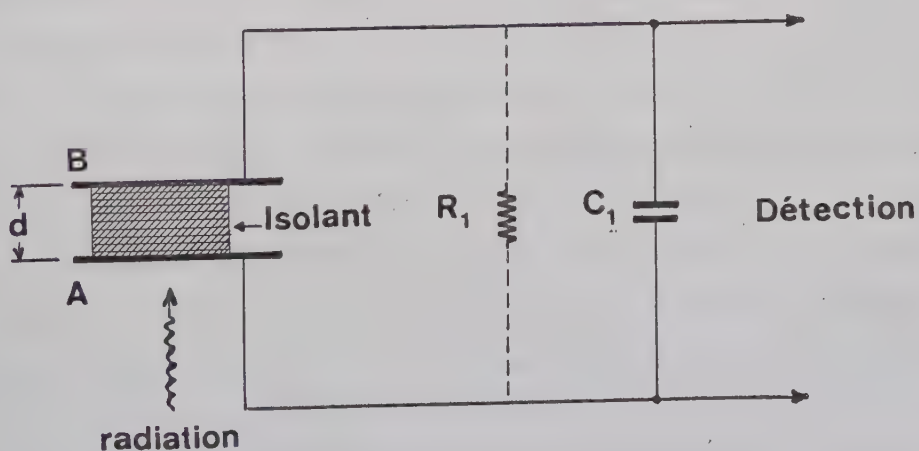
I-III-2 Injection optique et méthode du compteur de charge

a) Nous avons brièvement suggéré au paragraphe précédent la possibilité de rendre injectant et même ohmique un contact naturellement bloquant, ceci en l'éclairant fortement ou en l'irradiant à l'aide d'un canon à électrons ou d'une radiation ionisante fortement absorbée. Nous allons utiliser cette propriété pour déterminer les temps de transit et certaines propriétés de transport des porteurs de charge.

CIRCUITS EQUIVALENTS EN INJECTION OPTIQUE



a) - Circuit équivalent en continu



b) - Circuit équivalent en impulsion

Fig:9

Les porteurs libres dans un corps solide se déplacent au hasard avec une vitesse thermique v_{th} ; en présence d'un champ électrique ils sont animés d'un mouvement d'ensemble dans la direction du champ; dans un conducteur ordinaire, métal ou semiconducteur covalent, on définit la mobilité μ de ces porteurs comme la vitesse moyenne dans la direction du champ électrique, par unité de champ (65)

$$\mu = \frac{e}{m^*} \tau$$

$\left| \begin{array}{l} e \text{ représentant la charge de l'électron,} \\ m^* \text{ la masse effective du porteur, et} \\ \tau \text{ le temps moyen entre deux collisions.} \end{array} \right.$

Les mécanismes de collision qui diffusent les porteurs sont très variés; la dépendance de la mobilité en fonction de la température dépend en premier lieu du caractère propre du mécanisme prépondérant de diffusion et suffit même parfois à le caractériser.

Imaginons que le solide étudié soit pressé entre les deux électrodes d'un condensateur plan dont l'une est transparente à une radiation ionisante fortement absorbée par l'isolant, celle-ci créera donc des porteurs des deux signes (soit par transition bande à bande, soit par ionisation d'impuretés) au voisinage immédiat de l'électrode transparente. Il est évident que, si le condensateur est polarisé par une tension V les porteurs dont le signe est compatible avec le signe de la polarisation seront entraînés dans la masse de l'isolant.

Si donc la création du nuage de paires est suffisamment brève, nous aurons constitué un "plan de charge" d'un type bien défini (électron ou trou) susceptible de traverser le condensateur d'une électrode à l'autre.

b) Il est bien évident que ce déplacement de charge dans le condensateur correspond à un courant dans le circuit extérieur qui peut être analysé sur un oscilloscope.

- Nous avons représenté figure 9-a le circuit équivalent pour la polarisation continue : la tension de polarisation V_0 est appliquée au travers d'une résistance R_0 bien plus faible que la résistance de l'échantillon; nous supposons que les contacts électrode-isolant sont tels que le champ dans l'isolant est égal à $\frac{V_0}{d}$ (d étant l'épaisseur du condensateur).

- Sur la figure 9-b nous avons représenté le circuit équivalent en impulsion : R_1 désigne la combinaison en parallèle de la résistance R_0 , de la résistance de l'échantillon et de la résistance d'entrée du détecteur, tandis que C_1 désigne la combinaison en parallèle de la capacité de l'échantillon C_s , de celle du détecteur et de la capacité de fuite de l'ensemble.

- Supposons que l'échantillon soit polarisé de telle sorte que le sens électrode A $\rightarrow$ électrode B corresponde à un transport d'électrons. A l'instant $t = 0$, l'électrode A est éclairée pendant un temps très court devant le temps de transit des électrons; le nuage de paires électrons-trous créé au voisinage de A se sépare en une couche de trous immédiatement collectés et une couche d'électrons qui se déplacent vers B. Du fait de leur faible déplacement, les trous participent au signal électrique d'une façon négligeable; nous n'envisageons donc que le déplacement des électrons :

En supposant que ces électrons se déplacent dans l'isolant sans que se manifeste de piégeage ou de recombinaison, le déplacement de cette charge q d'une distance dx pendant le temps dt correspondra sur l'électrode B à l'influence d'une charge $dQ = q \frac{dx}{d}$

or $dx = \mu V_0 \frac{dt}{d}$ (cf. paragraphe a)

donc $Q(t) = -q \frac{\mu V_0}{d^2} t$ pendant le temps $0 \leq t \leq T_r = \frac{d^2}{\mu V_0}$

correspondant au transit des électrons de A en B

Pour les temps $R_1 C_1 \gg t > T_r$, $Q = -q = C_s V_0$

On remarquera que le temps de transit T_r est indépendant de q pour autant que la présence de cette charge q ne modifie pas le champ interne c'est à dire $q \ll C_s V_o$

Pour les temps $t \gg R_1 C_1$ la charge $Q(t)$ disparaît avec la constante de temps $R_1 C_1$

Il est évident que le renversement de V_o permute les rôles des électrons et des trous.

c) La détection du signal électrique peut s'effectuer de deux façons différentes :

- soit en détectant directement la charge influencée au moyen d'un électromètre constitué par un préamplificateur de charge présentant une grande capacité d'entrée. La forme des signaux est alors celle indiquée au paragraphe b)

- soit en détectant le courant de mise en équilibre au moyen d'une "cathode suiveuse" (par exemple un Nuvistor 7586) dont la capacité d'entrée est faible (66) ; le signal en courant est alors la dérivée de celui obtenu en détection de charge.

Les deux méthodes sont équivalentes; Leblanc et Silver (32) par exemple ont utilisé la détection de courant dans leur étude sur l'anthracène; de même que Many et al. (67) (68) pour l'étude des courants de charge d'espace dans l'iode ou le soufre.

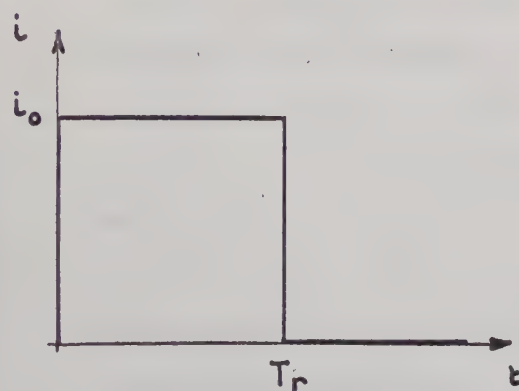
D'autres auteurs comme Raman et al. pour l'anthracène, Hartke pour le selenium, Spear pour le sulfure de cadmium ont préféré la détection de charge. Nous avons utilisé de préférence cette dernière méthode car l'analyse des signaux est facilitée lorsque les déformations dues au piégeage ou à la recombinaison apparaissent.

Nous avons représenté figure 10-a la forme des signaux obtenus par l'une ou l'autre méthode de détection, on constate ainsi la possibilité de mesurer directement les temps de transit donc les mobilités.

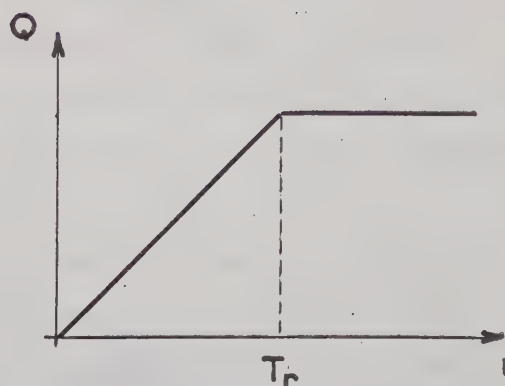
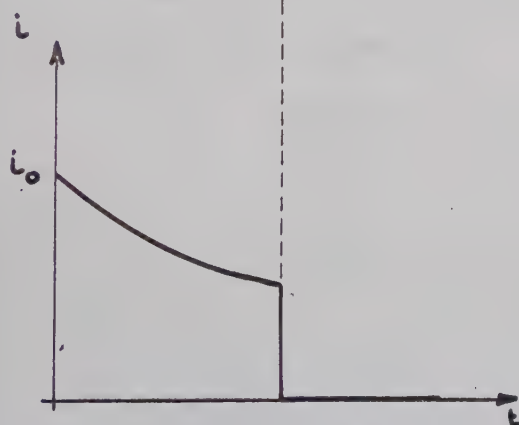
TYPES de SIGNAUX

En détection de courant

En détection de charge



(a)

Signal idéal

(b)

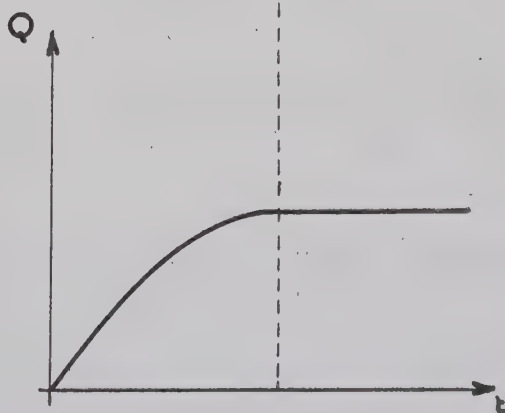
Signal en présence de piègeage

Fig: 10

d) Dans le cas pratique évidemment, il est très rare d'obtenir des signaux aussi idéalement parfaits (voir par exemple Hartke (69)). De nombreuses causes de déformation du signal peuvent apparaître. Tout d'abord la collection trous par l'électrode A peut avoir une certaine influence sur la forme du signal si l'épaisseur de la couche de paires électrons-trous n'est pas négligeable devant d ; un calcul de cette perturbation, effectué par Hartke (69) montre que le signal n'est plus linéaire mais parabolique, au départ, pendant la collection des trous nous reviendrons sur cette question au chapitre IV.

La cause principale de déformation du signal provient du piégeage des électrons pendant leur transit de A en B :

En effet, il existe presque toujours dans le matériau étudié des états localisés de pièges situés dans la bande interdite qui peuvent immobiliser les porteurs de charge, diminuant ainsi la charge mobile en cours de transit. Soit q_0 la charge injectée au temps $t = 0$, à l'instant t après le départ de A cette charge est devenue $q(t) = q_0 \exp(-\frac{t}{\tau_p})$ si l'on désigne par τ_p le temps caractéristique du piégeage du porteur considéré (cf. par exemple Spear (70)). Calculons la charge $Q(t)$ influencée en fonction de cette modification :

$$dQ(t) = -q(t) \frac{dx}{d} = -q_0 \frac{\mu V}{d^2} \exp(-\frac{t}{\tau_p}) \cdot dt$$

$$Q(t) = -q_0 \frac{\tau_p}{T_r} (1 - \exp(-\frac{t}{\tau_p})) \quad \text{pour } 0 \leq t \leq T_r$$

$$Q(t) = -q_0 \frac{\tau_p}{T_r} (1 - \exp(-\frac{T_r}{\tau_p})) \quad \text{pour } T_r \leq t < RC_1$$

Cette dernière équation exprimant la charge maximum influencée (qui n'est plus égale à $-q_0$) en fonction du temps de transit est appelée formule de Hecht (71); on peut également l'exprimer en fonction de la polarisation V :

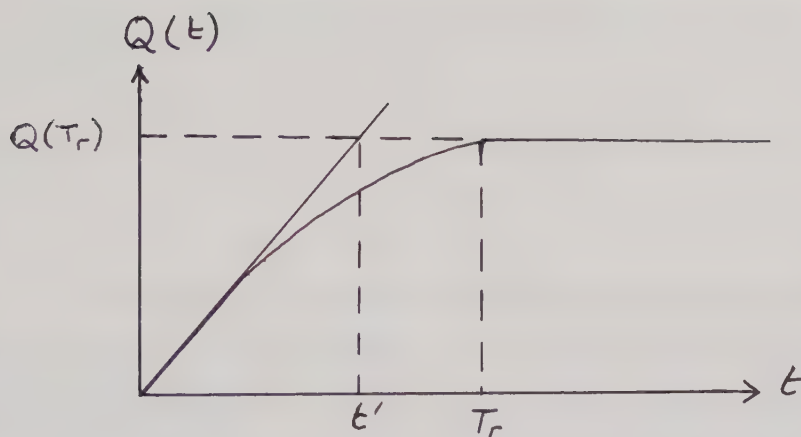
$$Q(V) = -q_0 \frac{\tau_p \mu V}{d^2} \left(1 - \exp - \frac{d^2}{\mu V \tau_p} \right)$$

On remarque que cette fonction autorise la détermination de q_0 et τ_p (69) (72).

Nous avons montré figure 10-b la modification introduite dans l'aspect du signal par l'influence du piégeage; on constate qu'expérimentalement il devient plus difficile de déterminer le temps de transit avec précision. On admet en général que le temps de transit devient très difficile à déterminer lorsque $3\tau_p < T_r$ (Hartke).

Des expériences préliminaires sur nos échantillons nous ont montré que nous nous trouvions à la limite de ce domaine; il nous a donc paru indispensable de détecter la charge plutôt que le courant, car il est ainsi plus facile d'avoir sur un même document photographique un signal complet dont l'analyse soit praticable.

D'autres phénomènes interviennent encore qui peuvent masquer le seuil pour $t = T_r$; par exemple le fait que le plan de charge créé n'a pas initialement une épaisseur nulle (69) et que, au cours du transit, cette épaisseur peut augmenter à cause de la répulsion coulombienne des charges de même signe. Ainsi la détermination de T_r étant souvent malaisée on lui préfère parfois la mesure de t' , instant correspondant à l'intersection de la tangente à l'origine avec la charge finale (cf. figure ci-après).



Enfin, il a été remarqué expérimentalement que les signaux (en détection de courant ou de charge), montraient souvent après le temps de transit une longue "queue" de courant, ce phénomène étant très sensible à l'état de la surface correspondant à l'électrode éclairée. Raman, Azarraga et Mc Glynn (73) ont supposé que, dans le cas de l'anthracène tout au moins, il s'agissait d'un courant résiduel dû à des charges lentement dépiégées à partir de la surface. Nous discuterons de cette hypothèse au paragraphe II-1 du chapitre V.

I-IV PREPARATION DES ECHANTILLONS

I-IV-1

Dans une première étude d'injection électrique, la préparation et l'étude des échantillons ont été effectuées entièrement sous vide secondaire (10^{-6} mm de mercure) dans une enceinte à vide spécialement aménagée : on peut ainsi espérer éviter toute pollution des échantillons par l'oxygène ou l'humidité de l'air.

La lame de verre support est préalablement recouverte de la première électrode (évaporation ou "nesa coating") et équipée d'un premier contact électrique (fil d'or collé à la laque d'argent Degussa n° 200) ; on place ensuite la lame sur un support situé au centre de la cloche; ce support, que l'on peut déplacer depuis l'extérieur par une entrée tournante, peut être disposé successivement au-dessus d'un creuset contenant la poudre de phtalocyanine, puis au-dessus d'un creuset d'or enfin au-dessus d'un poste de mesure.

Ainsi une fois la couche mince de CuPc déposée, on laisse refroidir échantillon et creuset et on place la lame, grâce au support mobile, au-dessus d'un poste d'évaporation d'or. Nous avons utilisé pour cette opération un petit creuset de corindon entouré d'une enceinte métallique et recouvert d'un écran de façon à limiter au maximum le rayonnement des fils de chauffage; de plus, nous disposons au-dessus de ce creuset d'un cache mobile permettant de ne libérer le faisceau de projection que pendant le temps désiré; toutes ces précautions tendant à évaporer le contact d'or sans échauffer la lame; il est même parfois préférable de réaliser ce dépôt en plusieurs fois.

Le dépôt d'or est limité par un cache fixé au-dessus du creuset d'or; nous avons essayé plusieurs dimensions de "taches d'or" ainsi déposées; les meilleurs résultats étant obtenus avec des taches circulaires de 1 mm de diamètre la proportion de diodes court circuitées accidentellement est alors négligeable. Notre montage permettait ainsi la fabrication en une seule fois de 50 diodes. Les mesures électriques sont reproductibles de diode à diode avec une erreur maxima de l'ordre de 10% sauf pour les diodes situées sur les bords qui sont parfois perturbées.

Le second contact électrique sur les diodes ainsi formées est réalisé, après avoir amené l'échantillon au poste de mesure, au moyen d'un fil d'or (2/10 de mm) dont la pointe a été passée à la flamme pour former une petite boule. Le fil, fixé à un bras de téflon mobile dans l'enceinte à vide, vient se placer sous la lame en contact avec la "tache d'or" de la diode choisie.

Ce système n'est évidemment pas très pratique, mais toutes nos tentatives pour réaliser des contacts "fixes" ont donné des résultats peu satisfaisants, des claquages se produisant sur les bords.

Les épaisseurs des échantillons étudiés par cette méthode vont de $0,15 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-4}$ cm. Il est en effet très difficile au-delà de 4 à $5 \cdot 10^{-4}$ cm d'évaporer un contact d'or car la surface de la couche de CuPc devient "veloutée" et l'or ne se dépose plus correctement, l'échantillon de 8μ que nous avons obtenu est exceptionnel.

I-IV-2

Dans la seconde partie de ce travail, l'injection optique nécessitait des électrodes transparentes; nous avons choisi les électrodes d'oxyde d'étain que nous avons fabriquées à partir de la méthode de Gomer (74).

Préparation des couches transparentes de
 Sn.O_2

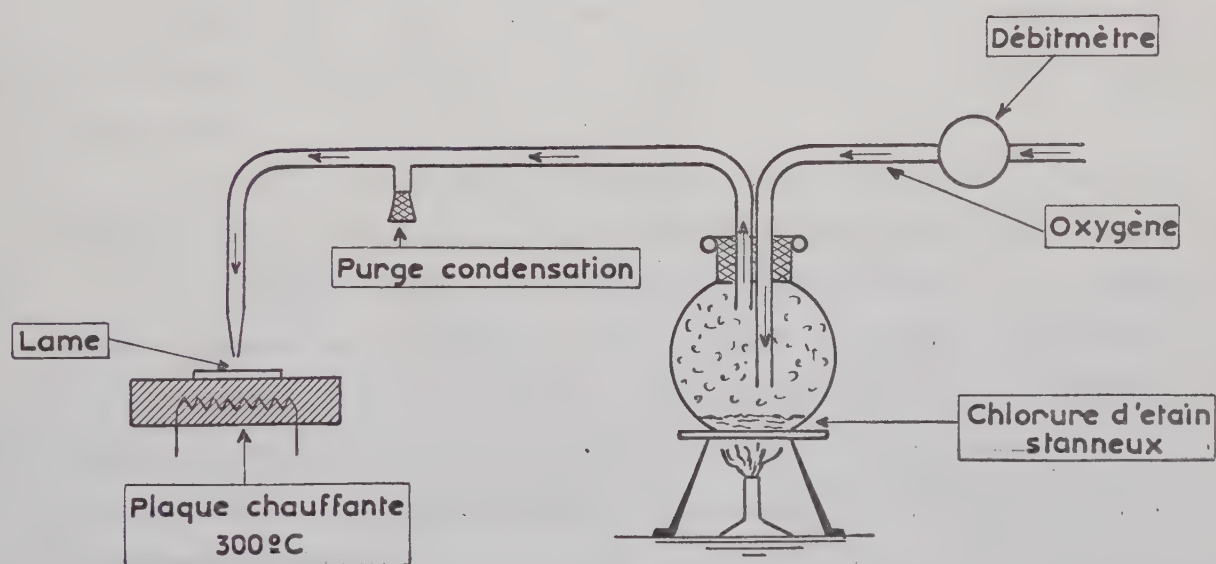


Fig :11

La lame de verre chauffée à 300°C est balayée par un jet d'oxygène (2 à 3 litres/minute) qui au préalable a barboté dans un ballon contenant du chlorure d'étain stanneux (RP) (fig. 11). En chauffant légèrement ce ballon au bec Bunsen, il se forme sur la lame de verre un dépôt régulier d'oxyde d'étain conducteur et transparent. L'épaisseur de ce dépôt est de l'ordre du micron.

Nous avons parfois protégé cette électrode par une fine couche de monoxyde de silicium (SiO) de quelques milliers d'Angströms d'épaisseur, évaporée sous vide, le rôle de cette couche protectrice étant de limiter le courant permanent circulant dans l'échantillon et de diminuer la possibilité d'un claquage accidentel à l'endroit d'un point faible.

Tous les résultats avec et sans SiO sont identiques et dans la suite de notre travail nous avons abandonné cette protection.

Toutefois, nous avons remarqué, en particulier sur les échantillons dépourvus de protection de SiO, que la tension de polarisation doit être appliquée graduellement pour pouvoir atteindre les champs électriques suffisamment intenses nécessaires à l'observation des temps de transit; ce processus de "formation" nécessite parfois plusieurs jours.

Les épaisseurs étudiées vont de $3 \cdot 10^{-4}$ cm à $12 \cdot 10^{-4}$ cm; les limites de ce type d'expériences sont données par la longueur de pénétration de la lumière, la tension de claquage de l'échantillon, la tension d'isolement et le courant permanent maximum admis par le préamplificateur. Les champs électriques maximum applicables dans ces conditions sur la couche mince sont de l'ordre de 10^5 V/cm.

La difficulté technologique la plus importante du montage de l'échantillon réside dans la mise en place du dernier contact électrique; de nombreuses tentatives ont été effectuées, nous nous sommes finalement arrêtés à deux types de structure :

STRUCTURE D'ECHANTILLON

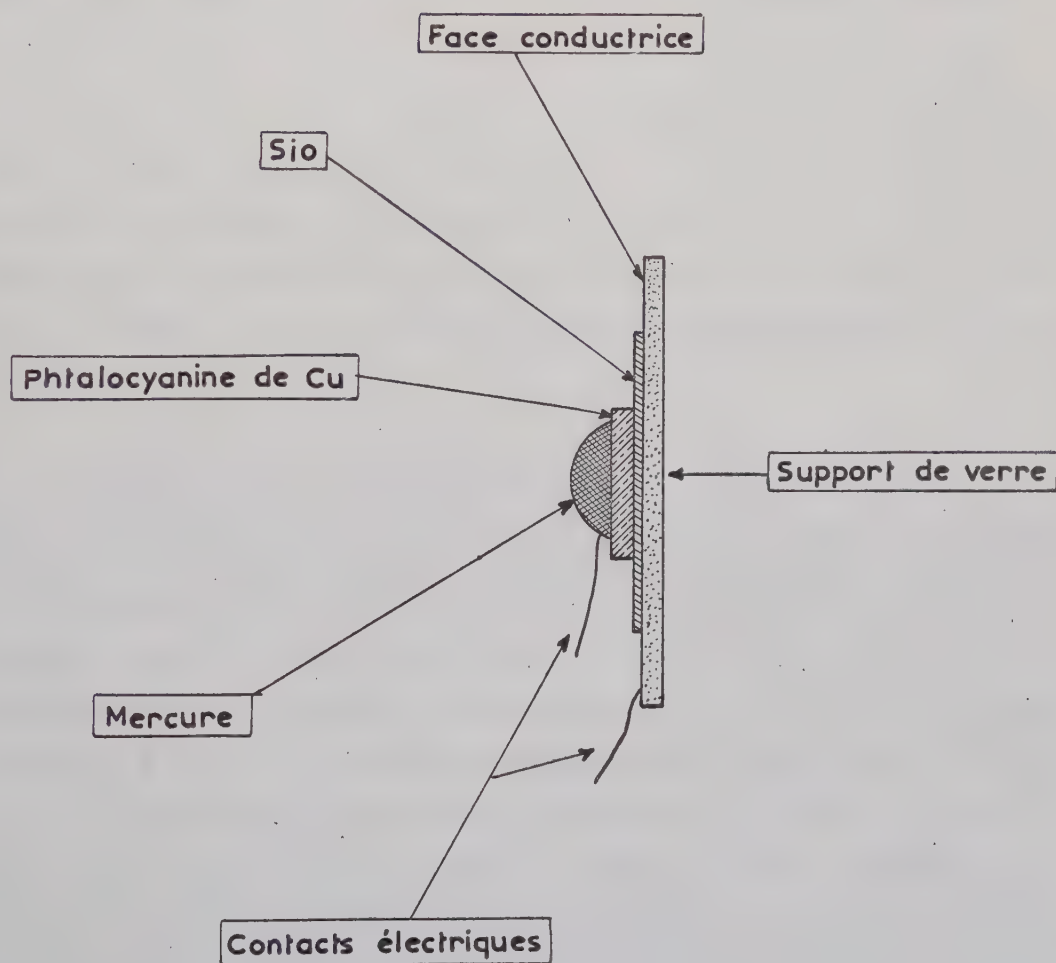


Fig: 12

- Une structure à une seule électrode transparente : (fig. 12). Le contact supérieur est assuré par une goutte de mercure maintenue en place par un petit tore de caoutchouc et une lamelle de verre collée sur le support. Les court-circuits accidentels sont assez rares et le contact avec la couche de CuPc est de bonne qualité.

- Une structure à deux électrodes transparentes, indispensable dans le cas des mesures de transmission lumineuse ou de recombinaison : le contact supérieur est assuré par une lamelle "couvre-objet" portant une électrode transparente dont les parties inutiles optiquement sont protégées par une évaporation isolante de monoxyde de silicium. Ce montage est délicat, car il est nécessaire de bien presser les deux lames l'une contre l'autre; les court-circuits sont fréquents. Les deux lames sont ensuite soigneusement collées à l'araldite.

Enfin, pour s'assurer du fait que les mesures ne sont pas perturbées par le passage de l'échantillon à l'air, une série de mesures a été effectuée entièrement sous vide. Nous avons alors utilisé le montage sous vide destiné aux mesures électriques. Le dernier contact était pris au moyen d'un petit godet de mercure mobile dans l'enceinte à vide. La lumière du générateur d'éclair (situé hors de la cloche à vide) était renvoyée sur l'échantillon au moyen d'un petit prisme de verre à réflexion totale, collé sur la lame support. Ce montage, d'une mise en oeuvre assez délicate, a cependant donné des résultats satisfaisants et qualitativement en bon agrément avec ceux obtenus sur les lames exposées à l'air.

Les épaisseurs ont été mesurées tout d'abord par absorption optique à $6250 \text{ }^{\circ}\text{\AA}$ (64) ou par examen direct au microscope pour les échantillons épais. Nous avons finalement préféré procéder par mesure de capacité à 1000 c/s (à l'aide d'un pont de mesure d'impédance Métrix). La constante diélectrique relative mesurée à cette fréquence a été trouvée légèrement supérieure à 3 ; les mesures sont reproductibles et assez précises. Les valeurs des capacités des échantillons étudiés vont de quelques pF à 200 pF .

CHAPITRE II

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

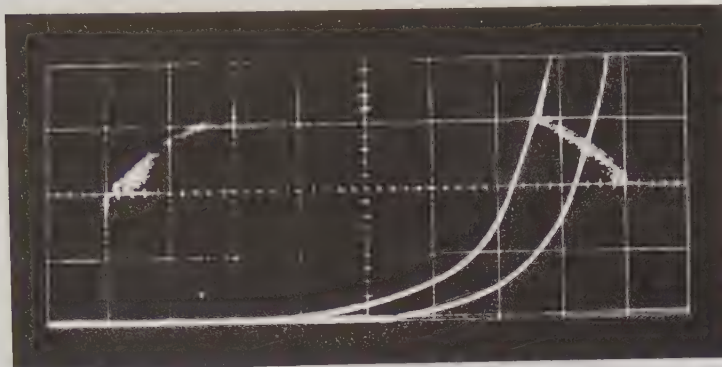
II-I INJECTION ELECTRIQUE

a) Appareillage de mesure en continu

Les caractéristiques courant-tension des diodes réalisées comme il a été indiqué au chapitre I ont été relevées de deux façons : tout d'abord avec une alimentation stabilisée et un électromètre à décade Keithley type 200 B , ensuite en utilisant la base de temps d'un oscillographe (Tektronix 545 A) dont la tension maximum était abaissée au moyen d'un montage potentiométrique comprenant un potentiomètre Spirohm de $25\text{ K}\Omega$. Ce balayage linéaire et réglable en tension est renvoyé sur l'échantillon et le courant recueilli sur le tiroir préamplificateur de l'oscilloscope dont l'impédance d'entrée est adaptée au courant. Un exemple caractéristique est donné fig. 13.

CARACTERISTIQUE EN CONTINU

pour un échantillon de 8 microns

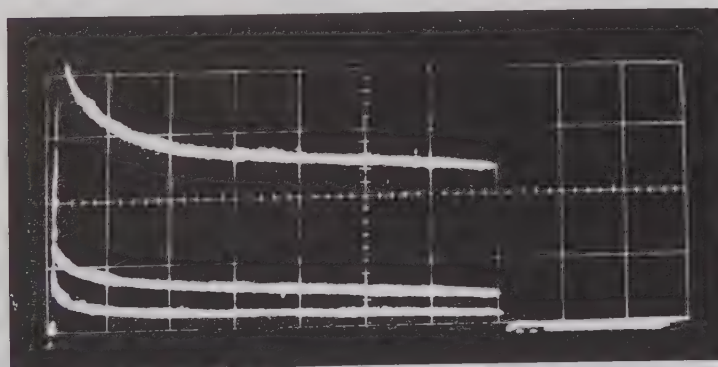


Horizontalement : 1V/cm - Verticalement : $2 \cdot 10^{-9}$ A/cm
 $5 \cdot 10^{-9}$ A/cm

Fig:13

REPONSE EN IMPULSION

pour un échantillon de 0,25 microns



Tensions appliquées : 1,8V-3V-6V - Balayage: $2 \mu\text{s/cm}$ -
 Gain: 0,1V/cm - Impédance d'entrée 200Ω .

Fig:15

REFROIDISSEUR

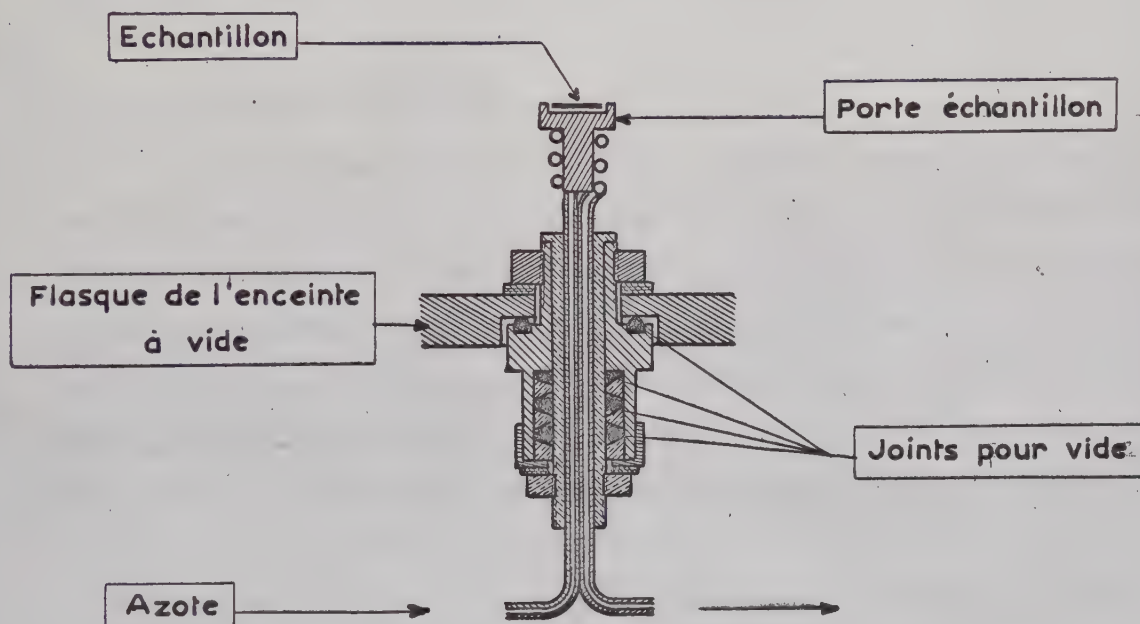


Fig : 14

L'utilisation d'un tiroir préamplificateur bicourbe (Tektronix type C A) permet de voir successivement le signal "tension" et le signal "courant" donc de lire directement la caractéristique; la meilleure sensibilité en courant est obtenue avec le tiroir type D (sensibilité 1 mV/cm correspondant à $10^{-9} \text{ Ampère/cm}$). Le balayage s'effectue assez lentement $0,1$ à 10 sec/cm les deux méthodes de mesure donnent les mêmes résultats; ce qui tend à montrer que la mise en équilibre des états de surfaces et des pièges en volume se fait en un temps inférieur à 100 millisecondes. Nous verrons plus loin (chapitre III et IV) que les temps de transit et de piégeage sont en accord avec cette hypothèse.

b) Influence de l'air

Certaines lames préparées et étudiées sous vide ont été de nouveau analysées sous un vide détérioré puis à l'air; des modifications des caractéristiques apparaissent dès que la pression devient supérieure à quelques $1/10$ de mm de mercure; une fois la lame exposée à l'air le processus est irréversible : toute la partie des caractéristiques correspondant aux faibles courants ($J < 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) remonte vers des valeurs beaucoup plus fortes et s'avère peu reproductible, la remise sous vide de l'échantillon ne semble pas le ramener aux conditions initiales. Toutefois nous n'avons pas essayé de "dégazer" les échantillons de façon prolongée (43) (75).

Seule la partie des caractéristiques correspondant aux courants les plus forts, en particulier la région $J \sim V^2$ demeure inaltérée (en continu aussi bien qu'en impulsions).

Cette remarque nous a permis d'étudier cette région en fonction de la température car il est alors possible de sortir l'échantillon de l'enceinte à vide pour le placer sur un cryostat spécial (fig. 14).

c) Mesures en impulsions

Nous avons utilisé trois types de générateurs d'impulsions :

- un générateur IEV 3A donnant des impulsions à temps de montée rapide (mieux que 10^{-7} sec.) mais à décroissance exponentielle ($\tau \simeq 10^{-4}$ sec.)
- un générateur Férisol type P 201 A donnant des impulsions rectangulaires, tension maximum 60 V. La durée des impulsions est réglable depuis quelques microsecondes jusqu'à une milliseconde. Nous avons toujours utilisé des taux de répétition assez faibles : au maximum 100 impulsions par seconde.
- un relai, type Clare 1002, à temps de montée rapide. Ce relai pouvait être piloté soit par le générateur Férisol, soit à la main avec une pile et un interrupteur de façon à avoir des impulsions très longues. Une alimentation continue amortie par un condensateur de $0,5 \mu F$ permet d'obtenir des impulsions de haute tension (jusqu'à 3000 V). L'ensemble électronique (générateur, échantillon, détecteur) présente en général une résolution de l'ordre de la microseconde.

Les impulsions de courant sont observées sur un oscilloscope (Tektronix type 545 ou 585) dont l'impédance d'entrée est réduite au minimum compatible avec la mesure. Les signaux, représentés figure 15 montrent après le pic capacitif initial une décroissance exponentielle du courant vers une valeur de stabilisation. Dans le cas d'impulsions suffisamment longues, pour des points de fonctionnement situés dans la région $J \sim V^2$ où les mesures en continu et en impulsions se superposent, le courant après s'être stabilisé, remonte lentement en fin d'impulsion et se stabilise à sa valeur initiale J_0 . Ceci paraît dû au remplissage progressif des pièges.

Si on augmente encore la tension les mesures en continu ne sont plus possibles, l'échantillon "claque"; en impulsions on assiste au déclenchement du phénomène de destruction : le courant en fin d'impulsion ne se stabilise plus en i_0 , mais continue d'augmenter. L'échantillon est détruit pour des densités de courant de l'ordre de quelques dizaines d'ampères par cm^2 .

La longueur des impulsions utilisées est très variable (de quelques 10^{-6} sec. à quelques secondes) le taux de récurrence est toujours choisi suffisamment faible pour que le signal ne soit pas déformé par rapport à celui qu'on observe en "coup par coup".

La fréquence de récurrence admissible pour ne pas déformer le signal est d'autant plus faible que l'épaisseur est plus grande et la température plus basse. Ce phénomène est dû au rôle de plus en plus important de la charge permanente piégée en volume (75).

d) Mesures en fonction de la température

Il aurait été très instructif de relever pour l'ensemble d'une caractéristique I-V les modifications apportées sur une variation de la température de l'échantillon. Malheureusement une telle étude nécessite de réaliser la fabrication de l'échantillon, sa disposition sur un cryostat et les mesures électriques sans détruire le vide de l'enceinte. En son temps, le montage dont nous disposions ne permettait pas la réalisation de ces trois opérations en une seule fois, nous avons dû nous limiter à l'étude de la région $J \sim V^2$ qui autorise le passage de la lame mince à l'air.

Nous avons donc aménagé dans une enceinte à vide un porte-échantillon de cuivre (fig. 14) sur lequel est enroulé un tube de cuivre où l'on peut faire circuler de l'air comprimé chaud ou froid ($80 < T < 450^\circ \text{K}$).

Les lames minces préparées dans un autre groupe à vide, sont collées sur le porte-échantillon avec de la laque d'argent pour assurer un bon contact thermique. La mesure de température s'effectue par un thermocouple fer-constantan (fil de 1/10) dont une soudure est collée à la laque d'argent sur la face supérieure de la lame de verre, à côté des diodes étudiées, de façon à mesurer le plus exactement possible la température de la face supérieure de la lame de verre. Les diodes étudiées ont une surface circulaire de 1 mm de diamètre et il est possible d'en fabriquer une dizaine sur une même lame le contact supérieur est toujours pris au moyen d'un fil d'or aménagé au contact de la dernière évaporation d'or. Cette technique a l'avantage de permettre une comparaison entre plusieurs diodes identiques, au cours de la même opération.

Pour éviter au cours du refroidissement la condensation sur l'échantillon de la vapeur d'eau résiduelle qui perturbe les mesures nous avons desséché énergiquement l'enceinte à vide en y plaçant une coupelle d'anhydride phosphorique P_2O_5 . Les résultats obtenus sont alors correctement reproductibles.

II-II INJECTION OPTIQUE

II-II-1 Ampli de charge

a) Le préamplificateur de charge que nous avons utilisé a été réalisé à partir d'un circuit électronique (type 63) mis au point à Saclay (Service de Physique Nucléaire à moyenne énergie) (76). Il nous a suffi de modifier la boucle de contre-réaction pour adapter ce circuit à nos besoins (fig. 16). En effet le temps de "stockage" de l'information, nécessaire à nos mesures est beaucoup plus grand que celui nécessaire pour la détection des particules; dans son montage initial ce préamplificateur avait une contre-réaction de $22 \text{ M}\Omega$ et 5 pF , ce qui lui assurait un temps de "stockage" de l'ordre de la dizaine de microsecondes. Nous avons donc augmenté vers les basses fréquences la bande passante en prenant une contre-réaction de 40 pF et $10^8 \Omega$ ce qui a évidemment diminué notre gain à la sortie, mais nous a permis de "passer" des impulsions de 10 millisecondes.

Le montage a été effectué sur une plaquette à circuit imprimé; il utilise un Nuvistor 8056 et quatre transistors M M 2711. Le Nuvistor placé à l'entrée dans un montage à "cathode suiveuse" attaque un étage à 2 transistors commandant à son tour un étage à 2 émetteurs asservis à forte impédance d'entrée. La sortie est adaptée en série sur 50Ω et dirigée par un câble coaxial 50Ω sur un oscillographe Tektronix type 585 équipé d'un tiroir amplificateur type 86 à temps de montée rapide.

b) Soient q la charge influencée sur le condensateur de mesure (jonction de détection nucléaire ou dans notre cas échantillon de CuPc), C_s la capacité de ce condensateur, C_e la capacité d'entrée du préamplificateur et C_{par} la capacité parasite entre l'échantillon et l'entrée.

La tension V_e à l'entrée du préamplificateur est donnée par

$$V_e = \frac{q}{C_s + C_e + C_{par}}$$

dans notre cas C_{par} est négligeable devant C_s et C_e . Pour que V_e soit proportionnel à q quelle que soit la capacité de l'échantillon on voit que l'on a intérêt à augmenter C_e , ($V_e = \frac{q}{C_e}$), ce qui dégrade le rapport signal sur bruit; on est donc amené à concevoir un préamplificateur présentant une capacité importante mais fictive; une capacité "dynamique", ce qui est réalisé en utilisant une contre-réaction avec renversement de phase (effet Miller). La capacité d'entrée devient alors $C_e = -CA$ où A est le gain de l'amplificateur et C la capacité de contre-réaction.

Donc $V_e = -\frac{q}{AC}$ et V_s , tension de sortie : $V_s = AV_e = \frac{q}{C}$

La tension de sortie est bien proportionnelle à q et indépendante du gain de l'amplificateur.

La calibration et la mesure du temps de stockage du préamplificateur s'effectuent en injectant à l'entrée une charge connue, au moyen d'un condensateur étalon de 2,5 pF sur lequel on envoie des impulsions rectangulaires de tension, dont la durée et la hauteur sont connues.

SCHEMA D'ENSEMBLE

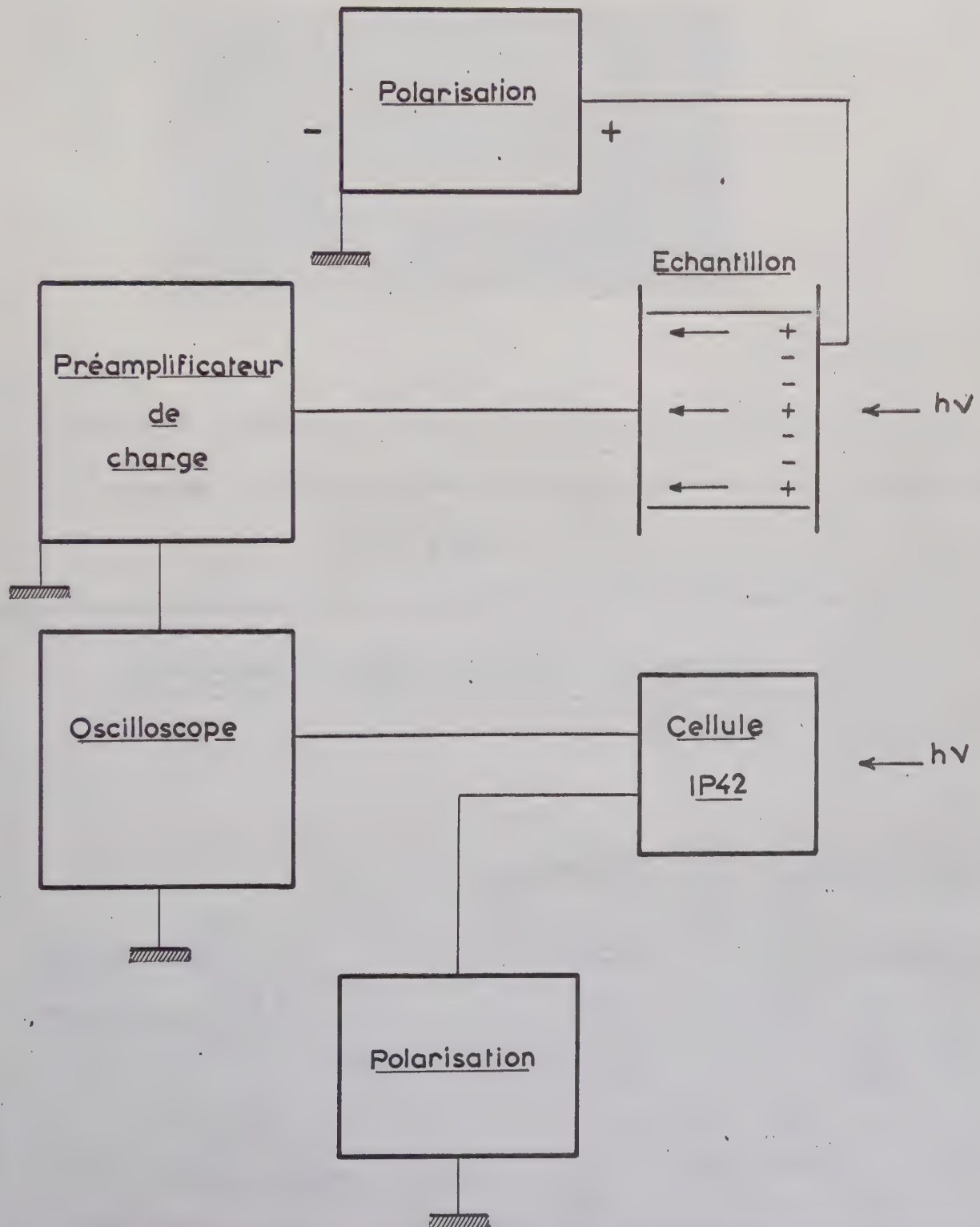
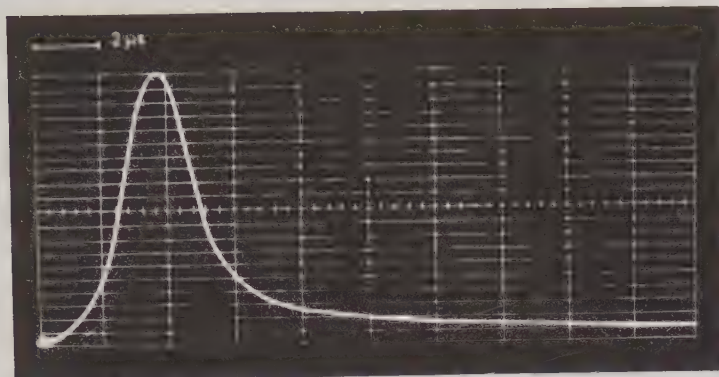


Fig: 17

Type de signal



Impulsion lumineuse analysée avec une jonction BPY13

Fig: 19

DISPOSITIF GENERATEUR D'ECLAIRS

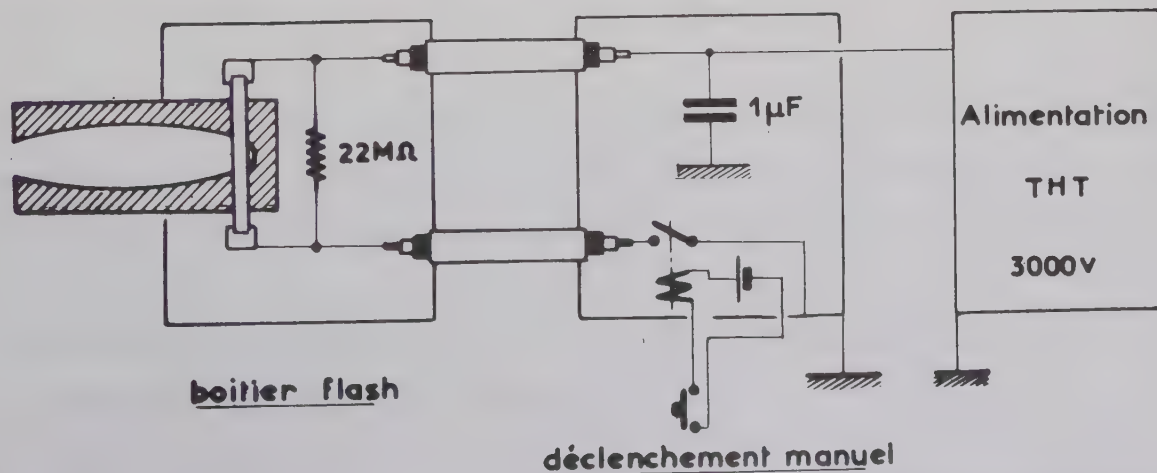


Fig: 18

Nous avons ainsi pu disposer des caractéristiques suivantes :

- temps de montée de l'ensemble inférieur à 20 n sec.
- temps maximum de "stockage" (temps pendant lequel une "fonction saut" envoyée sur le condensateur étalon n'est pas déformée) : 10 m sec.
- retard : inférieur à 10 n sec.
- gain en nombre de charges 7.10^5 charges par mV de sortie;
- niveau de bruit à la sortie 5 à 10 mV
- saturation vers 10^{10} charges

L'alimentation du préamplificateur est assurée à l'aide de boîtes d'alimentation fixes "Fontaine".

Une petite cellule RCA IP 42 placée sur le chemin optique assure le déclenchement de l'oscilloscope.

Le schéma d'ensemble du montage est représenté figure 17.

Pour s'assurer du bon fonctionnement de l'ensemble un essai de mesure de mobilité a été effectué sur un cristal d'anthracène, les résultats sont conformes à la littérature (73).

II-II-2 Les générateurs d'éclairs

Les générateurs d'éclairs sont construits sur le principe de ceux utilisés par Kepler et Silver (1) (32) (figure 18).

Un condensateur de $1\text{ }\mu\text{F}$ chargé sous une tension de 2 à 3000 v est déchargé au moyen d'un relai (Clare 1002 ou 1003) dans une ampoule de quartz à vapeur de mercure sous haute pression (General Electric B H 6).

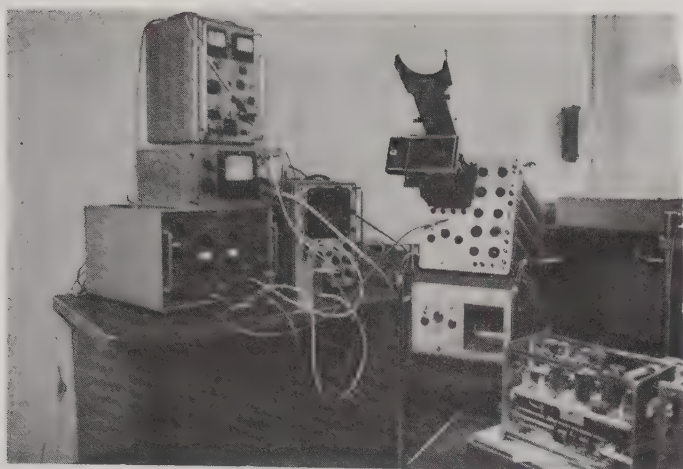
Cette ampoule est placée dans un miroir elliptique d'aluminium poli; la perte de flux lumineux est alors de 10 à 20%.

L'ensemble relai-condensateur-déclenchement est monté dans un boîtier métallique blindé indépendant de la lampe BH6 , montée avec son miroir dans un boîtier blindé séparé. Toutes les connexions électriques se font par câble coaxial et la masse commune à tout ce montage est indépendante de la masse des circuits de mesure pour éviter toute perturbation électro-magnétique.

L'émission lumineuse de la lampe couvre tout le spectre visible et l'ultraviolet. Une jonction au silicium (Radiotechnique BPY 13) étalonnée, montre que la largeur de l'impulsion (fig. 19) est inférieure à 2μ sec. En effet on constate que la montée de l'impulsion se fait trop lentement par rapport à la décroissance, ce qui indique que la bande passante de la cellule ne suffit pas à résoudre dans son détail l'impulsion lumineuse; la valeur de 2μ sec. mesurée pour la largeur du pic à mi-hauteur (fig. 19) peut donc être considérée comme une valeur maxima.

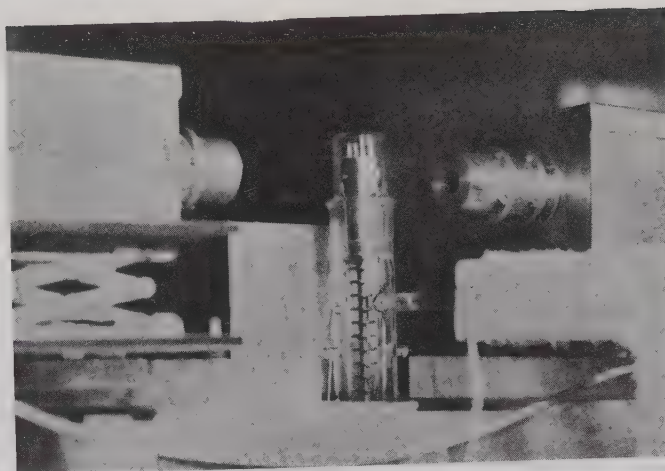
Cependant, l'étalonnage préalable de la cellule BPY 13 nous a permis de déterminer quantitativement le spectre d'émission de la lampe BH 6 associée à un jeu de filtres interférentiels Balzers (cf. chapitre V).

D'autre part, en commandant deux lampes BH 6 par le même relai, chaque circuit de décharge étant indépendant, nous avons pu réaliser un système à double éclair. L'étude des impulsions à l'aide de la cellule photoélectrique montre que les deux impulsions lumineuses sont rigoureusement synchrones. Ce montage sera utilisé pour étudier la recombinaison des porteurs (cf. chapitre V).



Banc de mesure utilisé pour
l'injection électrique
pulsée.

Cryostat et dispositif
de double éclair.



Banc de mesure utilisé
pour l'injection
optique.

CRYOSTAT

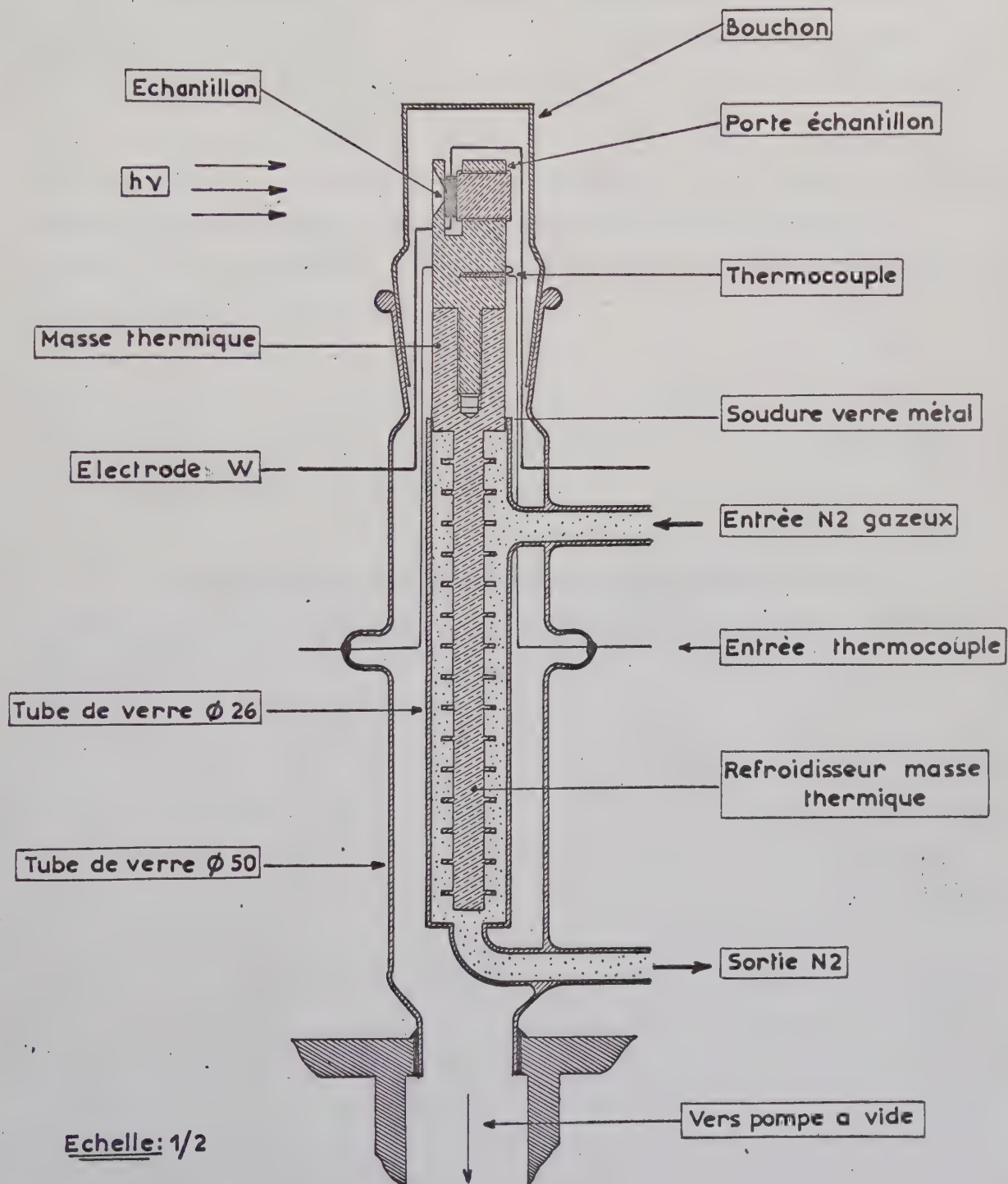


Fig: 20

II-II-3 Cryostat

La nécessité où nous étions de manipuler les échantillons avec beaucoup de précautions nous a conduit à réaliser un cryostat pratique et donnant une excellente stabilité en température. La description de cet appareil est donnée figure 20 : le gaz refroidisseur (azote sec) est fourni par évaporation d'azote liquide au moyen d'une résistance. L'échantillon, monté sur la tête porte-échantillon, est légèrement pressé par une large vis de cuivre, de cette façon nous pouvons espérer une bonne homogénéité thermique.

Le vide de l'isolement est de 10^{-5} m/m de mercure. La mesure de température par thermocouple fer-constantan est surveillée sur un millivoltmètre enregistreur Meci.

Ce dispositif permet d'effectuer de très longs paliers à température constante jusqu'à -130°C pour une consommation modeste d'azote liquide.

CHAPITRE III

COURANTS LIMITES PAR LA CHARGE D'ESPACE (SCLC)

III-I LA THEORIE DE L'INJECTION UNIQUE

EN PRESENCE DE PIEGES : LE MODELE DE ROSE

III-1

Nous avons développé au paragraphe I-III l'étude du contact métal-semiconducteur (ou métal-isolant) et nous avons défini le contact "ohmique" comme un réservoir inépuisable de charges prêtes à entrer dans l'isolant. Nous allons maintenant expliciter le comportement de ces porteurs injectés dans l'isolant, c'est à dire faire en quelque sorte une analogie avec les courants de charge d'espace expliquant les caractéristiques courant tension d'une diode à vide. (62).

Considérons donc une structure métal-isolant-métal; les porteurs injectés dans l'isolant peuvent être capturés par des pièges ou diffusés par le réseau, les centres chargés, les défauts;

ils peuvent se recombinaient directement ou par l'intermédiaire de centres recombinants; ces porteurs peuvent aussi interagir entre porteurs du même signe ou de signe opposé; la charge d'espace présente dans l'échantillon peut modifier la carte interne du potentiel.

Il résulte de ces considérations que les calculs aboutissant aux caractéristiques courant tension d'une telle structure atteignent très vite une grande complexité; il est impossible d'établir une théorie générale et exhaustive du phénomène.

Nous sommes donc amenés dès le départ à nous limiter à des hypothèses simples :

- un seul type de porteur est injecté dans l'isolant (par exemple des électrons)
- le contact injectant est supposé ohmique
- le champ électrique interne est constant dans la masse de l'échantillon (sauf au voisinage immédiat des électrodes (cf. fig. 6)
- le terme de diffusion est toujours considéré comme négligeable dans l'expression du courant (77) (78) (79).

Partant de cette "diode diélectrique", Rose puis Lampert (57) (58) (59) (60) (61) (79) (80) , ont établi les formes de caractéristiques $J-V$ découlant de différents types de structure de pièges dans l'isolant.

III-I-2

a) Le cas de l'isolant parfait

Suivant le modèle de M.A. Lampert (80), considérons tout d'abord le cas le plus simple d'un isolant parfait, sans pièges, contenant une densité négligeable de porteurs libres en équilibre thermique; cette structure présente l'analogie solide d'une diode à vide.

Tous les porteurs injectés (supposés être des électrons) sont dans la bande de conduction et contribuent à la charge d'espace.

La densité du courant s'écrit alors $J = \rho v_D$ (III-1)

ρ représentant la densité de charge présente et v_D la vitesse d'entraînement des porteurs.

La densité de charge sur les électrodes exprimée en coulomb par cm^2 s'écrit :

$$Q = \rho d = C V = \frac{10^{-13} \epsilon V}{d} \quad (\text{III-2})$$

où d représente l'écartement des électrodes et C la capacité géométrique (approximation justifiée par Lampert (79)) et ϵ la constante diélectrique relative.

En combinant (III-1) et (III-2) on obtient

$$J = \frac{C V v_D}{d} = \frac{10^{-13} \epsilon V v_D}{d^2} \quad (\text{III-3})$$

Poursuivons le calcul de Child en tenant compte du fait que les électrons ne se déplacent pas dans le vide mais dans un milieu cristallin de sorte que leur vitesse d'entraînement (nous ne considérons pas la possibilité d'existence d'électrons "chauds") est proportionnelle au champ électrique $\mathcal{E}$ appliqué :

$$v_D = \mu \mathcal{E} \approx \mu \frac{V}{d} \quad (\text{III-4})$$

La densité de courant correspondant à l'injection de la charge Q , traversant la diode en un temps $T_r = \frac{d}{\mu \mathcal{E}}$ reflète donc le maximum de courant admissible par la diode pour la tension de polarisation V :

$$J = \frac{10^{-13} \epsilon \mu V^2}{d^3} \quad (\text{III-5})$$

Un calcul plus rigoureux de Mott et Gurney (62) repris par Lampert (79) conduit à un résultat très voisin : résumons brièvement les étapes de ce calcul :

Soit n_0 le nombre d'électrons à l'équilibre thermique et électrique dans la masse du semiconducteur en utilisant les variables réduites

$$w = \frac{e^2 n_0^2 \mu x}{\varepsilon J} \quad ; \quad u = \frac{e n_0 \mu \mathcal{E}}{J} = \frac{n_0}{n} \quad ; \quad v = \frac{e^3 n_0^3 \mu V}{\varepsilon J^2}$$

l'équation de Poisson s'écrit sous la forme :

$$\frac{du}{dw} = \frac{1}{u} - 1$$

Soient u_a , v_a et w_a les valeurs de u , v et w sur l'anode
Posons

$$J_\Omega = e n_0 \mu \frac{V}{d} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{v_a}{w_a^2}$$

la continuité du courant s'écrit : $J = e \mu n(x) \mathcal{E}(x) = J_\Omega \frac{w_a}{v_a}$

en négligeant le terme de diffusion

Si $\alpha = \frac{v_a}{w_a} > 1$ ce qui entraîne $u_a \ll 1$

on peut développer

$$\left. \begin{aligned} w_a &\simeq \frac{u_a^2}{2} + \frac{u_a^3}{3} + \dots \\ v_a &\simeq \frac{u_a^3}{3} + \frac{u_a^4}{4} + \dots \end{aligned} \right\} \quad \alpha \simeq \frac{4}{3u_a} - \frac{7}{9} + \dots$$

$$\frac{J}{J_\Omega} = \frac{9}{8} \alpha + \frac{3}{4} + \dots \simeq \frac{9}{8} \alpha \quad ; \quad J \simeq \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3}$$

c'est à dire à un facteur $\frac{9}{8}$ près l'expression III-5 à laquelle nous avons abouti par un calcul simpliste.

L'expression (III-5) représente donc la loi de Child pour les solides la différence entre l'expression relative à la diode à vide et celle relative à la diode diélectrique provenant du fait que la dépendance de la vitesse en fonction de la tension n'est pas la même dans les deux cas:

$$(v_D = \sqrt{\frac{2eVx}{m d}} \quad \text{dans le premier cas} \quad \text{et} \quad v_D = \frac{\mu V}{d} \quad \text{dans le second cas}).$$

L'expression de J n'est donc plus proportionnelle à $V^{\frac{3}{2}}$ mais à V^2 .

Bien que l'existence d'un tel isolant parfait soit incertaine l'équation (III-5) à laquelle nous avons abouti présente cependant un intérêt pratique puisqu'elle constitue le cas limite d'un isolant imparfait soumis à des tensions telles que le nombre total de pièges soit négligeable devant le nombre d'électrons injectés dans le matériau. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe suivant.

Toutefois, si, dans notre isolant parfait, nous supposons l'existence d'électrons, en équilibre thermique, de densité n_o , nous pouvons espérer que la loi d'Ohm $J = e n_o \mu \frac{V}{d}$ sera respectée aux faibles tensions.

En effet, quelle que soit la tension de polarisation, il existera une charge injectée en excès dans l'isolant, donnée par (III-5), mais aucun écart sensible à la loi d'Ohm ne pourra être noté tant que la densité d'électrons libres n_i injectée ne sera pas au moins du même ordre que n_o ; le seuil de passage V_x de la loi d'Ohm (linéaire en V) à la loi d'injection sans pièges (proportionnelle à V^2) sera donné par :

$$e n_o d \simeq Q = C V_x \simeq \frac{\epsilon V}{d} \quad (\text{III-6})$$

ou bien

$$\frac{10^{-13} \epsilon}{e n_o \mu} = \frac{d^2}{\mu V_x} \quad (\text{III-7})$$

Or $\frac{10^{-13} \epsilon}{e n_0 \mu}$ représente le temps de relaxation diélectrique τ_Ω

de l'isolant, c'est à dire le temps nécessaire pour mettre en équilibre la charge excédentaire, et $T_{rx} = \frac{d^2}{\mu V_x}$ représente le temps de transit des électrons pour la polarisation V_x

$$T_{rx} = \tau_\Omega = \frac{10^{-13} \epsilon}{e n_0 \mu} \quad ; \quad V_x = \frac{e n_0 d^2}{10^{-13} \epsilon}$$

L'écart à la loi d'Ohm se manifestera donc lorsque le temps de transit sera bien inférieur au temps de relaxation des porteurs, ce qui est logique.

a) Isolant avec pièges :

Pour nous rapprocher du cas réel, il est indispensable d'introduire l'existence de pièges et d'évaluer leur influence. Cette présence de pièges conduit à une diminution de courant aux faibles niveaux d'injection puisque ces pièges, initialement vides, capturent, donc immobilisent, la plupart des électrons; cependant cette charge immobilisée participe à la charge d'espace de sorte que la relation III-2 doit maintenant s'écrire :

$$Q = (\rho + \rho_t) d = C V \simeq \frac{10^{-13} \epsilon V}{d} \quad (\text{III-8})$$

où ρ_t désigne la densité de charge piégée.

Pour rétablir la loi caractéristique I, V il est donc nécessaire d'avoir une relation entre ρ et ρ_t .

On obtiendra cette relation en écrivant que les porteurs libres et piégés sont quasiment en équilibre thermique.

Précisons : Soient n_o , E_{F_o} la densité de porteurs et la position (par rapport à la bande de conduction BC) du niveau de Fermi en l'absence de polarisation ; soient n , E_F les mêmes quantités en présence de la polarisation (donc d'injection)

$$n = n_i + n_o = N_c \exp - \frac{E_F}{kT} \quad (\text{III-9})$$

où n_i désigne la densité de porteurs libres excédentaires injectés, N_c la densité d'états dans BC et k la constante de Boltzmann.

L'équilibre des pièges résulte du bilan entre les électrons capturés et ceux réémis dans BC. Aussi longtemps que le champ électrique $\mathcal{E}$ n'est pas assez intense pour produire des électrons chauds, la présence de $\mathcal{E}$ ne perturbe pas ce processus microscopique. L'équilibre ne sera donc tributaire que de la densité d'électrons libres n (c'est à dire de E_F).

La densité de porteurs piégés s'écrit :

$$n_t = \frac{N_t}{1 + \exp \frac{E_t - E_F}{kT}} \quad (\text{III-10})$$

Les écarts à la loi d'Ohm ne se manifestent que lorsque n devient de l'ordre de n_o c'est à dire lorsque le niveau de Fermi E_F s'écarte de E_{F_o} d'une valeur de l'ordre de kT ($n_i = n_o$ pour $E_F - E_{F_o} = 0,7 kT$)

Les valeurs de V correspondant alors au seuil de validité de la loi d'Ohm sont beaucoup plus grandes que V_X puisque $n_i \ll n_i + n_t = CV$

L'ensemble des caractéristiques possibles, quel que soit le type de piège envisagé, est alors confiné dans un triangle (fig. 21) limité par la loi d'Ohm d'une part, la loi d'injection en l'absence de pièges pleins (V_{TFL}) ;

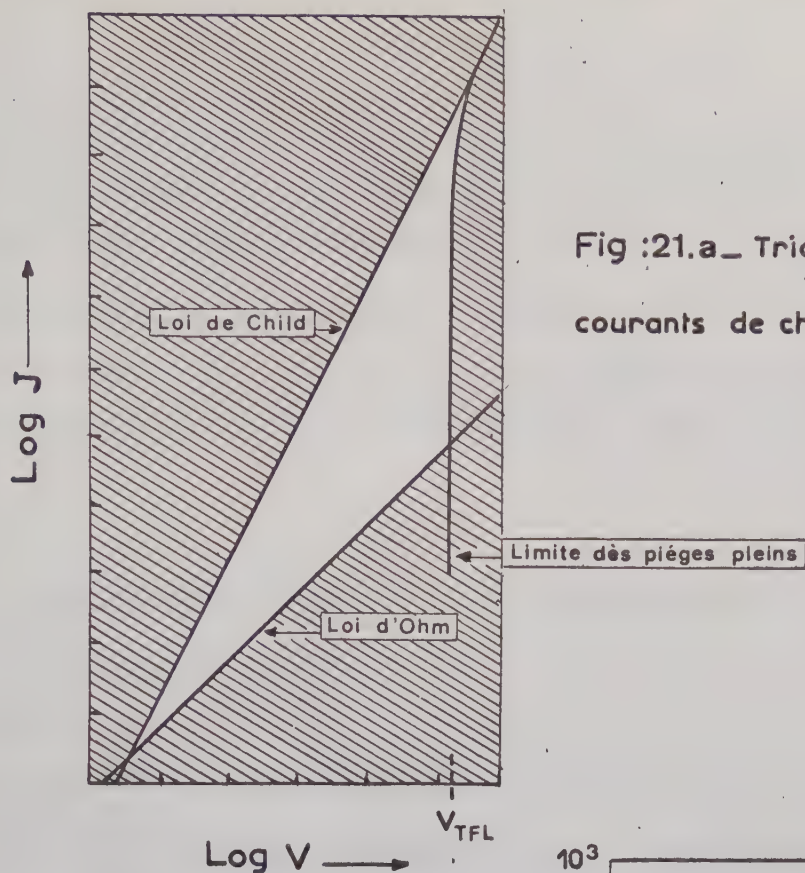


Fig :21.a_ Triangle limite des courants de charge d'espace.

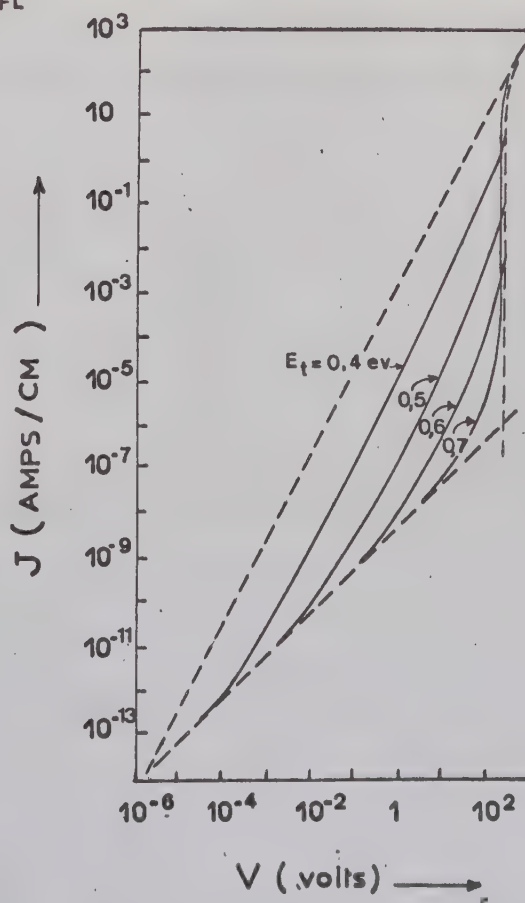
Fig:21.b_ Exemple de solutions SCLC calculées pour un cristal de CdS pour différentes valeurs de E_t .

$$\epsilon = 11 \quad \mu = 200 \text{ cm}^2 \text{ V/S} \quad .$$

$$T = 300^\circ \text{K} \quad N_T = 10^{14} \text{ cm}^{-3} \quad .$$

$$d = 10^{-3} \text{ cm} \quad E_{F_0} = 0,75 \text{ eV}$$

d'après MA Lampert.



cette dernière limite étant constituée par la caractéristique courant-tension hypothétique correspondant au cas où tous les pièges auraient été remplis avant l'établissement de la tension : $V_{TFL} = \frac{e N_t d^2}{2 \epsilon}$ c'est à dire qu'aucun courant ne peut passer tant que la polarisation n'est pas suffisante pour vaincre la charge d'espace; ce seuil dépassé on aboutit directement dans la loi de Child (le niveau de Fermi E_F franchit E_t).

III-I-3 Quelques structures de pièges particulières

Pièges peu profonds

On qualifiera un piège de "peu profond" si son énergie E_t se situe au-dessus du niveau de Fermi de telle sorte que $E_F - E_t \gg kT$ (un tel piège est représenté fig. 22 a).

La position de E_F ne variant guère, sauf au voisinage immédiat de l'anode, alors :

$$\frac{n}{n_t} = \frac{p}{p_t} = \frac{N_c}{N_t} \exp -\frac{E_t}{kT} = \theta \quad (\text{III-11})$$

où θ est donc une constante indépendante du niveau d'injection.

De tels pièges n'affecteront les SCLC de façon appréciable seulement si $\theta \ll 1$

Exemple (49) : à température ambiante si $N_c = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,

$N_t = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $E_t = 0,5 \text{ eV}$, la valeur de θ est très faible : $\theta = 10^{-7}$.

L'équation III-8 se réduit alors à :

$$Q = p_t d = \frac{p d}{\theta} = \frac{10^{-13} \epsilon V}{d}$$

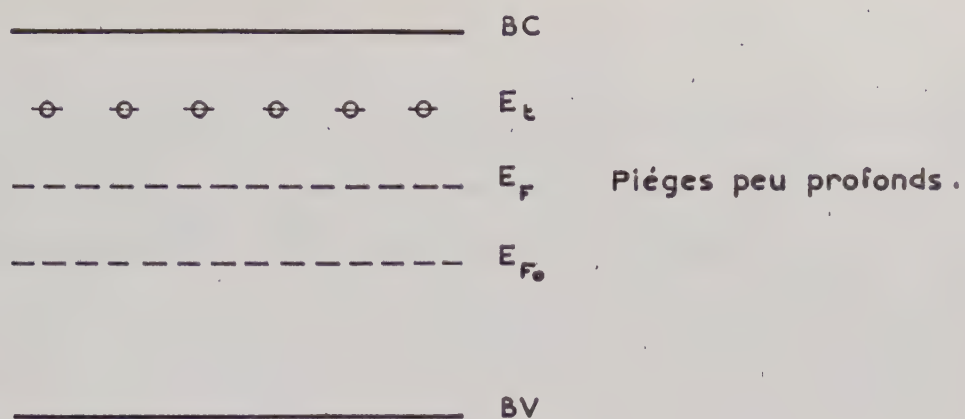
et

$$J = \theta \cdot 10^{-13} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3}$$

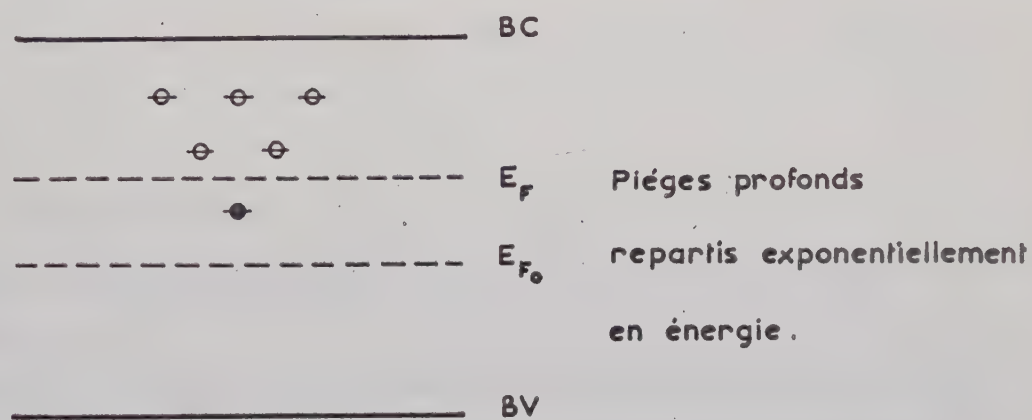
(III-12)

(au facteur $\frac{9}{8}$ près).

a



b



c

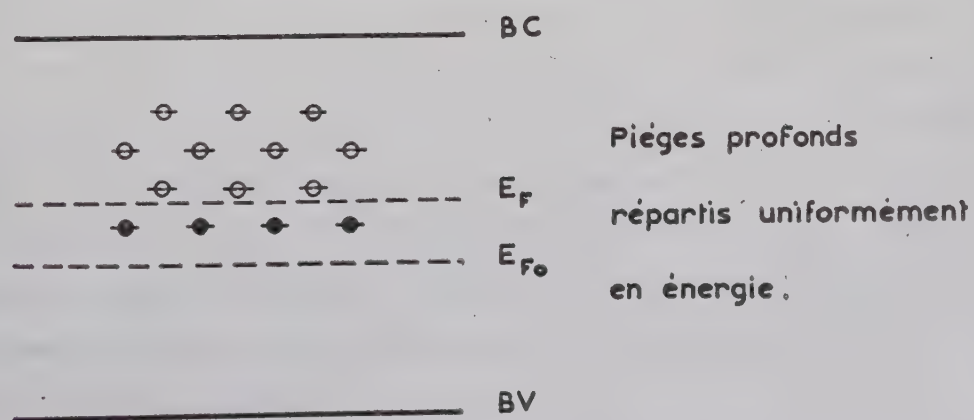


Fig :22

Si plusieurs types de ces pièges sont présents dans l'isolant celui correspondant au plus petit θ dominera. On se souviendra de plus que la condition $|E_F - E_t| \gg kT$ doit rester valable.

Il est évident que le seuil V_X entre la loi d'Ohm et la loi de SCLC en présence de pièges peu profonds (III-12) sera $\frac{1}{\theta}$ fois plus grand que le seuil en l'absence de pièges

$$V_X = \frac{e n_o d^2}{10^{-13} \varepsilon \theta}$$

La forme typique des caractéristiques ainsi calculées est représentée figure 21 dans le cas particulier du CdS.

Pièges profonds

On qualifiera ainsi un piège situé au-dessous du niveau de Fermi (fig. 22 b,c).

Il est bien évident que si l'on considère un piège à niveau unique on est immédiatement ramené au cas précédent des pièges peu profonds pour

$$V > V_{TFL} \quad \text{c'est à dire à la loi de Child. Nous allons donc imaginer}$$

que les pièges ne sont plus affectés d'un niveau unique E_t mais répartis dans la bande interdite au-dessus de E_{F_0} : ce qui constitue la réalité expérimentale la plus probable (63) (80). En effet, si, dans le cas d'un matériau monocristallin de haute pureté chimique et structurale (CdS) l'approximation du piège à niveau unique est assez bien justifiée, en revanche lorsqu'on a affaire à des isolants amorphes, vitreux ou en couches minces évaporées, il ne sera pas surprenant de constater que le niveau de piège discret représente une hypothèse de travail relativement peu admissible.

D'autre part on peut penser que le désordre structural entraîne plusieurs ensembles de pièges différents.

Un modèle simple de répartition de cet ensemble de pièges répartis en énergie est réalisé par une distribution exponentielle proposée par Rose

$$N_t(E) = N_o \exp - \frac{E}{kT_t} = N_n \exp - \frac{E - E_{F_o}}{kT_t} \quad (\text{III-13})$$

$$\text{avec } N_n = N_o \exp \frac{E_{F_o}}{kT_t}$$

T_t désigne un paramètre de température caractéristique de la distribution, nous ne chercherons pas d'interprétation physique précise de ce paramètre.

- Si $T_t \rightarrow \infty$ on est ramené à une distribution uniforme de piège que nous étudierons plus loin.

- Si $T_t \ll T$, T température du réseau, le problème se réduit à celui des pièges peu profonds, car les pièges voisins de BC dominent.

Supposons $T_t \gg T$; la tension seuil V_x s'écrit alors

$$V_x \simeq \frac{e k T_t}{10^{-13} \epsilon} N_n d^2 \quad \text{en supposant toujours que le nombre de}$$

porteurs piégés est plus grand que le nombre de porteurs de conduction

$$kT N_t(E) \gg N_c \exp - \frac{E_F}{kT}$$

Le courant de SCLC sera alors déduit de la relation en n et E_F

$$n = \frac{p}{e} = N_c \exp - \frac{E_F}{kT}$$

mais

$$n_t = \frac{p_t}{e} = \int_{F_0}^F N_t(E) dE = kT_t N_0 \exp \frac{E_F}{kT_t} = \frac{10^{-13} \varepsilon V}{e d^2}$$

donc

$$\rho = e N_c \left(\frac{10^{-13} \varepsilon V}{e d^2 k T_t N_0} \right)^{\frac{T_t}{T}}$$

d'où

$$J = e \mu N_c \left(\frac{10^{-13} \varepsilon}{e k T_t N_0} \right)^{\frac{T_t}{T}} \frac{V^{\left(\frac{T_t}{T} + 1\right)}}{d^{\left(2\frac{T_t}{T} + 1\right)}} \quad (\text{III-14})$$

Si $T_t \rightarrow \infty$ c'est à dire si dans son déplacement vers la bande de conduction le niveau de Fermi rencontre une densité de pièges à peu près constante (répartition continue en énergie des pièges), alors

$$N_t(E) \simeq N'_t = c^{-st} \quad ; \quad n_t = N'_t (E_{F_0} - E_F) = \frac{p_t}{e} = \frac{10^{-13} \varepsilon V}{e d^2}$$

$$n = N_c \exp - \frac{E_F}{kT} = n_0 \exp - \frac{E_F - E_{F_0}}{kT}$$

$$\rho = e n_0 \exp \left(\frac{10^{-13} \varepsilon V}{e d^2 k T N'_t} \right)$$

Soit en posant

$$\alpha = \frac{10^{-13} \varepsilon}{e N_t' k T d^2}$$

$$J = e \mu n_o \frac{V}{d} \exp(\alpha V) \quad (\text{III-15})$$

Signalons que lorsque T_L est important les deux lois III-14 et III-15 sont difficiles à différencier puisque les variations sont assez voisines.

Nous avons résumé dans le tableau ci-dessous les différents types de variations $J-V$ suivant le type de pièges considérés :

Type de piège	Relation $J-V$ dans le domaine de remplissage des pièges
Cristal sans piège ou pièges profonds uniques	$J = 10^{-13} \varepsilon \frac{\mu V^2}{d^3}$ (III-5)
Pièges peu profonds N_t, E_t	$J = 10^{-13} \varepsilon \theta \frac{\mu V^2}{d^3}$ $\theta = \frac{N_c}{N_t} \exp - \frac{E_t}{kT} \ll 1$ (III-11)
Répartition de pièges profonds exponentielle en énergie $N(E) = N_0 \exp - \frac{E}{kT_t}$	$J = e \mu N_c \left(\frac{10^{-13} \varepsilon}{e N_0 k T_t} \right)^{\frac{T_t}{T}} \cdot \frac{V^{\frac{T_t}{T} + 1}}{d^{\frac{2 T_t}{T} + 1}}$ (III-14)
Répartition de pièges profonds uniforme en énergie N'_t densité par cm^3 et ev	$J = e \mu n_0 \frac{V}{d} \exp \alpha V$ $\alpha = \frac{10^{-13} \varepsilon}{e N'_t k T d^2}$ (III-15)

III-I-3 Phénomènes transitoires

Il est également très instructif d'examiner les phénomènes transitoires qui se manifestent à l'établissement de la tension dans notre structure métal-isolant-métal; ceci pour deux raisons d'ordre expérimental; tout d'abord il est incontestable qu'une telle étude apportera des éléments nouveaux de mesure pour l'étude de la structure de pièges, ensuite la plage de mesure qui se trouve souvent limitée pour des raisons techniques aux densités de courant faibles pourra être prolongée vers les courants forts, car les échantillons seront moins perturbés par le passage bref d'un courant intense. En effet, les densités de courant atteignent ou dépassent la dizaine d'ampères par cm^2 ; bien souvent l'échantillon ne peut soutenir un tel effort, il "claque" ou, tout au moins, s'échauffe de façon appréciable (59) (60), ce qui perturbe les mesures ou les rend impraticables. Il est donc intéressant de travailler en impulsions pour palier à cet inconvénient.

Au moment de l'application de la tension à l'échantillon, les électrons du réservoir constitué par le contact ohmique se précipitent dans la bande de conduction. Le courant d'équilibre s'établit en un ou deux temps de transit s'il n'y a pas de pièges. Par contre, si l'on suppose l'existence de pièges dont le temps de piégeage est long devant le temps de transit (T_r , suivant la polarisation, peut être rendu très court) on peut s'attendre alors à ce que le courant initial soit celui qui correspond aux porteurs libres en l'absence de pièges. Avec le temps, le courant initial décroîtra (avec la constante de temps du piégeage) jusqu'à sa valeur d'équilibre correspondant à la présence de pièges.

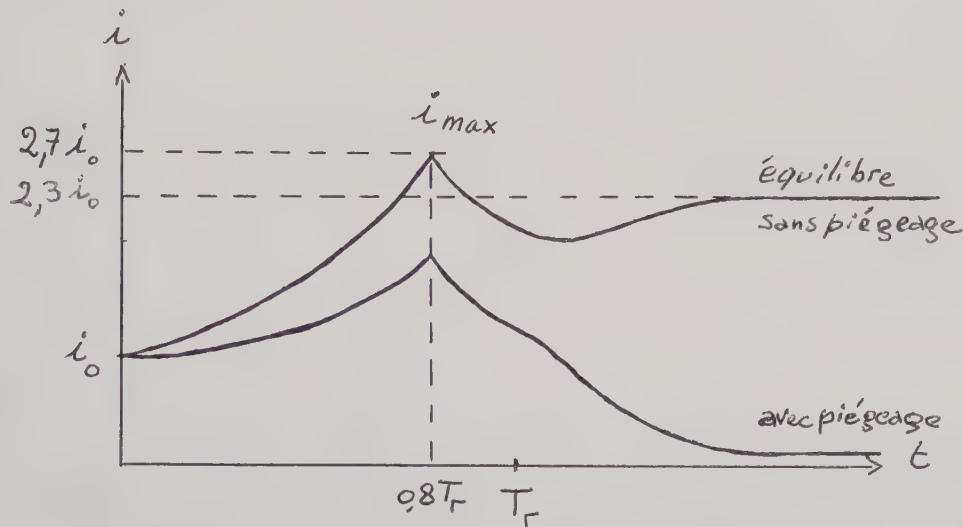
Dans certains cas (cf. observations originales de Smith sur CdS (59)), le rapport des courants sans piège et avec pièges peut être de plusieurs puissances de 10. Ainsi il a été possible d'utiliser la valeur du courant initial i_0 pour mesurer les mobilités d'entraînement en l'absence de pièges et la vitesse de décroissance du courant pour déterminer le temps de piégeage et la section efficace de capture des pièges.

Il convient cependant de noter que la présence de pièges peu profonds peut passer inaperçue, même en impulsions, si ces pièges sont suffisamment nombreux et leur section efficace assez grande pour que leur relaxation se fasse en un temps court devant la résolution de l'électronique de détection; à une température donnée la mobilité d'entraînement mesurée restera alors toujours pondérée par un facteur θ . La mesure de la variation de la mobilité en fonction de la température peut alors apporter quelque lumière en ce sens qu'elle permet de se faire une idée de la diffusion des porteurs. Dans ce cas envisagé ci-dessus la présence d'une conduction commandée par des pièges peu profonds se traduit par une variation activée de la mobilité.

Dans le cas des cristaux moléculaires Mark (37) pour l'anthracène et Simhony (81) pour l'iode ont utilisé cette méthode pour mesurer les temps de piégeage; ils ont, de plus, ajouté un contrôle supplémentaire en mesurant la vitesse de vidage thermique des pièges en observant combien de temps il fallait attendre après une première impulsion de tension pour qu'en appliquant une autre impulsion on obtienne un courant transitoire aussi élevé; ce temps mesure la vitesse de libération des porteurs piégés pendant le premier transitoire.

Many, Helfrich, et Mark ont proposé indépendamment une utilisation très élégante des transitoires : ainsi Many s'en est servi pour mesurer directement la mobilité d'entraînement dans l'iode (68) (82) (83) ou le soufre orthorhombique S_8 (67).

Le calcul de la forme du transitoire aboutit à un signal représenté ci-dessous :



On remarque que ce courant présente une pointe pour $t = 0,8 T_r$; en effet cette pointe existe parce qu'à $t = 0$ la charge d'espace injectée est inférieure à celle qui peut exister à l'équilibre, la combinaison des effets transitoires dus à l'installation de la charge d'espace provoque cette pointe pour un temps $t = 0,8 T_r$; ce pic persiste même en présence de piégeage et fournit un repère précis pour mesurer T_r .

CARACTERISTIQUES $J = f(V)$

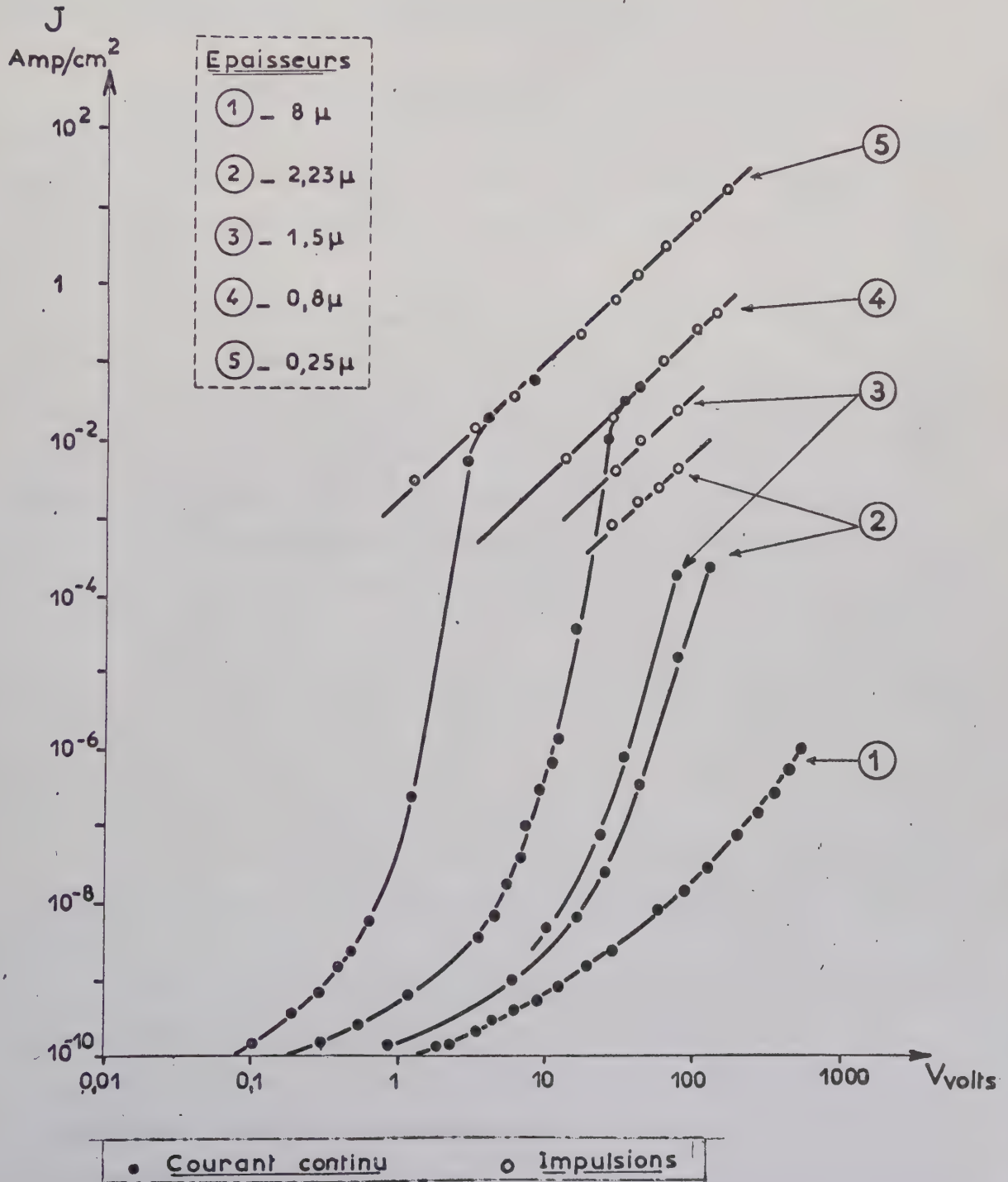


Fig: 23

III-II RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-II-1 Type de porteurs et forme des courbes

Deux types de structures d'échantillons ont été essayés : l'une symétrique utilisant deux évaporations d'or, et l'autre assymétrique utilisant un contact transparent d'oxyde d'étain déposé directement sur le support et un contact d'or évaporé (64) (84).

Les caractéristiques obtenues sont semblables à condition que dans le cas assymétrique, le contact d'or soit négatif, cet argument nous avait permis de suggérer (84) que nous avions affaire à une injection d'électron. Par la suite, la comparaison des mesures de mobilités obtenues électriquement et optiquement, de même que leur variation en fonction de la température ainsi que la comparaison des temps de piégeage nous a convaincu de la justesse de cette hypothèse.

Les caractéristiques courant-tension observées sur nos échantillons sont représentées figure 23. Peuvent être considérées comme composées de trois régions :

- une région ohmique pour les faibles tensions
- une région de montée rapide associée au remplissage de pièges profonds
- une région $J \sim V^2$ que l'on peut prolonger de part et d'autre en impulsion

Cette dernière loi nous semble caractéristique d'un courant injection, libéré des pièges. Il est remarquable de constater cette concordance entre les mesures en continu et en impulsion : un tel recouvrement étant mis en évidence pour la première fois à notre connaissance.

Densité de courant de charge d'espace
en fonction de l'épaisseur
pour une tension de 50V

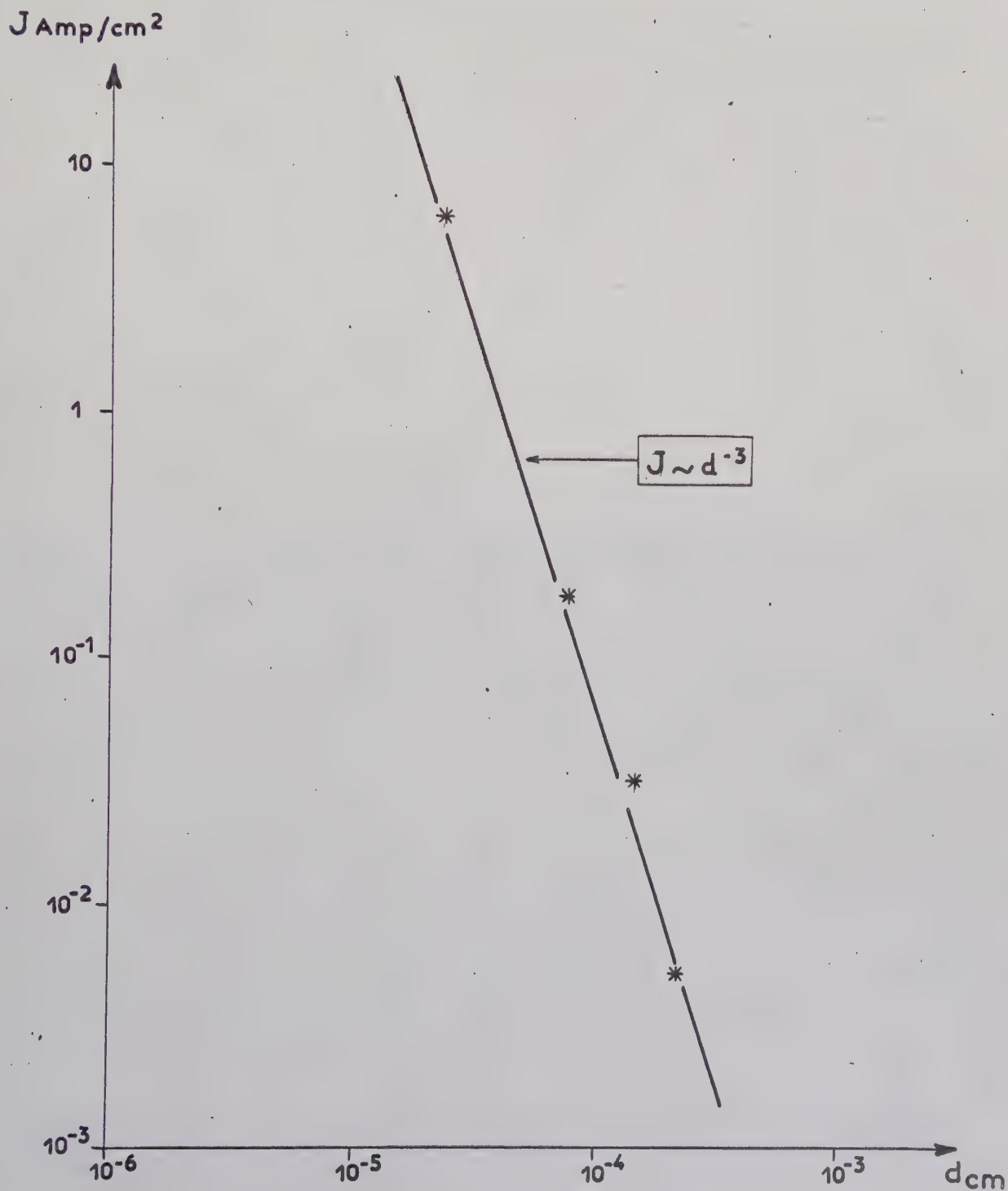


Fig:24

DETERMINATION DE α

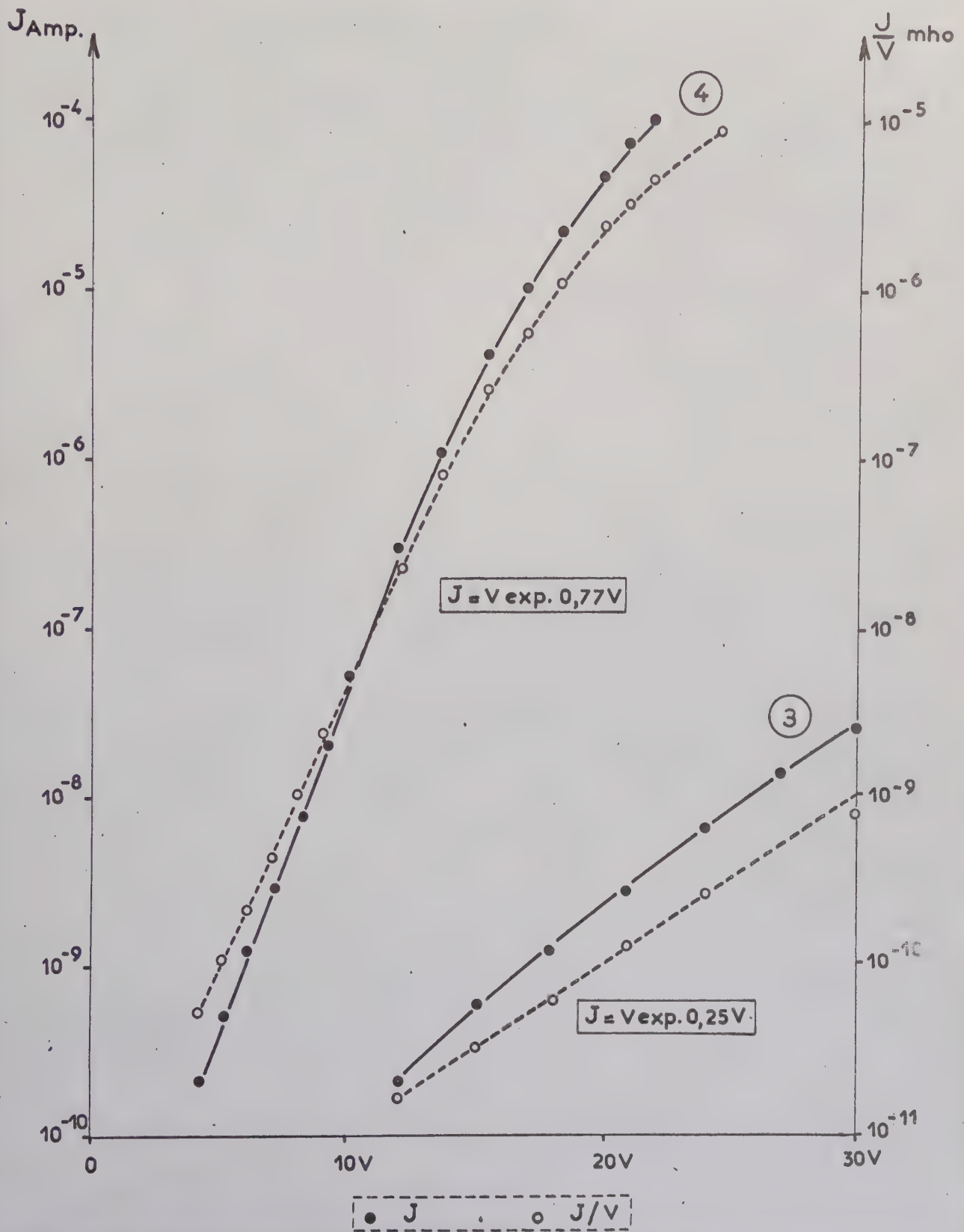


Fig:25

III-II-2 Analyses des caractéristiques

Le recoupement des mesures en continu et en impulsions dans la région $J \sim V^2$ permet d'assurer que, si la mobilité déduite est modulée par des pièges peu profonds, ces pièges ont des temps de capture et de relaxation beaucoup plus petits que 10^{-6} sec. temps de résolution de l'électronique.

Les valeurs obtenues pour la mobilité des électrons sont de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V sec.}$ et la loi $J \sim \frac{1}{d^3}$ est vérifiée sur l'intervalle d'épaisseur $0,25 \cdot 10^{-4} - 2,23 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ à la précision près des mesures d'épaisseur effectuées optiquement. La loi en $\frac{1}{d^3}$ représentée fig. 24 est rarement observée de façon aussi nette.

La valeur trouvée pour la mobilité, ainsi que le recouvrement des mesures en continu et en impulsions dans la région $J \sim V^2$ confirme le modèle de l'injection unique et infirme la possibilité d'une double injection.

L'analyse de la région de remplissage des pièges suggère l'idée d'une répartition continue des pièges; en effet la variation de J semble bien proportionnelle à $V \exp. \propto V$ (fig. 25) sur plusieurs ordres de grandeur; cette loi semble beaucoup plus en accord avec l'expérience qu'une loi, voisine, en $V^{\frac{T_t}{T_t+1}}$ décrivant une répartition exponentielle de pièges. Les valeurs des coefficients $\propto$ sont bien cohérentes d'échantillon à échantillon (cf. tableau 1). Ces mesures ont permis de calculer N'_t avec un bon accord pour les différents échantillons étudiés.

$$N'_t = 1,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ ev}^{-1}$$

D'autre part, nous avons tenté d'évaluer la largeur de la bande continue de pièges dans la bande interdite; pour cela nous avons considéré que la bande de pièges était pleine lorsque la loi $\frac{J}{V} \sim \exp \alpha V$ cessait d'être vérifiée. Les tensions de seuil V_{TFL} ainsi évaluées semblent en bon accord : $V_{TFL} = N'_t \frac{d^2}{10^{13} \epsilon} \Delta E$; on peut admettre une valeur moyenne $\Delta E = 0,23 \text{ ev}$ au-dessus de E_{F_0} pour cette bande continue de pièges (tableau I).

Nous avons également pu estimer à partir de $\theta = n_0 \frac{ed}{Cv} e^{\alpha V}$ la valeur de n_0 , densité d'électrons thermiques ($n_0 \simeq 2,5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$) (cf. tableau II).

Puis connaissant n_0 et supposant une densité d'états dans la bande de conduction $N_c = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à peu près égale à la densité de molécules^(*), nous en avons tiré E_{F_0} , position du niveau de Fermi en l'absence de champ : $E_{F_0} = 0,72 \text{ ev}$. (cf. schéma général fig. 41 et référence 75).

Toutefois un désaccord subsiste dans la région ohmique : les courants mesurés sont presque 10 fois plus importants que ceux auxquels conduisent les valeurs de μ_n et n_0 déterminées.

(*) En effet, nous avons vu en Introduction que la bande de conduction de la phtalocyanine est probablement très mince (hypothèse justifiée par la valeur trouvée de μ); il est donc nécessaire de considérer tous les états de la bande comme équiprobables, c'est à dire $N_c \simeq$ densité de molécules $\simeq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

$S. \text{cm}^2$	$d. 10^{-4} \text{cm}$	$\alpha = \frac{C}{N_t' de KT}$	V volts TFL	$\Delta E = V_{TFL} \alpha KT$	$N_t' 10^{16} / \text{cm}^3 \text{ev}$
$77. 10^{-2}$	8	0,008			1,47
$0,75. 10^{-2}$	2,23	0,1	85	0,222	1,66
$0,75. 10^{-2}$	1,5	0,23	29	0,173	1,72
$0,75. 10^{-2}$	0,8	0,77	13	0,25	1,56
$0,75. 10^{-2}$	0,25	7,5	1,2	0,225	1,59

Tableau 1

$d. 10^{-4} \text{cm}$	$\mu. \text{cm}^2 / \text{v.s}$	$n_o. 10^8 / \text{cm}^3$	$E_{fo} \text{ ev}$
1,5	10^{-4}	2,94	0,72
0,8	10^{-4}	2,95	0,72
0,25	10^{-4}	2	0,73

Tableau 2

Nous avons pensé initialement expliquer cet écart à partir du courant ohmique de trous ce qui entrainerait $\mu_p p_o = 10 \cdot \mu_n n_o$. Or, nous verrons plus loin que les valeurs des μ_p déterminées par injection optique sont de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{vs}$, ce qui entrainerait $p_o \simeq 10 n_o$ ce qui se conçoit difficilement si l'on admet une largeur de bande interdite de 1,6 ev et un niveau de Fermi à 0,72 ev sous la bande de conduction. En faisant le raisonnement inverse on déterminerait pour E_G la valeur $E_G = 1,35 \text{ ev}$.

Une explication plus convaincante de cet écart apparaît lorsque l'on tient compte du coefficient D de diffusion des électrons (77) (78) les tensions mises en jeu dans la zone qui nous intéresse sont inférieures au volt (sauf pour les fortes épaisseurs, mais nous verrons plus loin que dans ce cas la mobilité d'entraînement à 300°K augmente quand l'épaisseur augmente, à cause du nombre moins grand de pièges peu profonds (cf. chapitre IV). La tension de polarisation devient alors comparable à la hauteur probable de la barrière de contact et la profondeur de pénétration de la "pseudo cathode" dans l'isolant ne peut plus être négligée; de ce fait l'épaisseur "efficace" de l'échantillon diminue ce qui expliquerait cette anomalie. Nous n'avons pas pu faire de vérification systématique de ce point, car le problème devient très vite d'une grande complexité (77) (80) (85).

III-II-3 Analyse des impulsions

Les informations apportées par l'injection optique ainsi que le raffinement des techniques de mesure des épaisseurs nous ont conduit à poursuivre l'étude des courants de charge d'espace en injection électrique pulsée, afin de compléter notre information dans le domaine des faibles épaisseurs.

INJECTION ELECTRIQUE

Variation de la mobilité électronique
en fonction de $1/T$

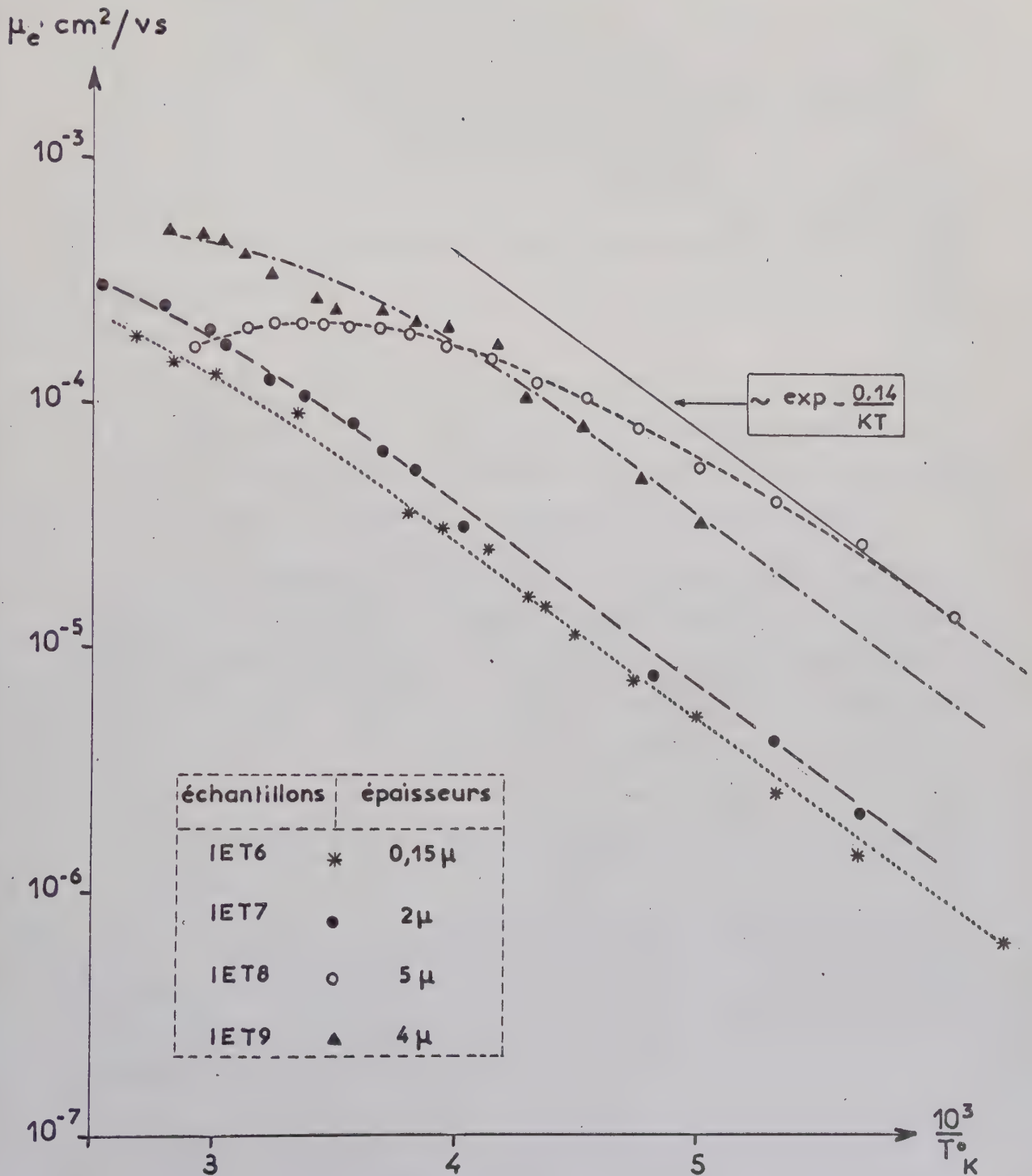


Fig:26

Nous avons tout d'abord, à température ambiante, mesuré les temps de décroissance du courant dans la région $J \sim V^2$; ces temps sont analogues à ceux mesurés optiquement pour les électrons, ce qui confirme l'attribution aux porteurs négatifs des courants de SCLC; aux fortes tensions voisines du claquage, τ_p semble diminuer irrégulièrement pour une raison que nous n'avons pas pu élucider.

τ_p varie de 15-20 μ sec. à 3-6 μ sec.

Il est à noter cependant qu'il ne nous a jamais été possible de déceler par cette méthode un temps de transit électronique, faute de pouvoir appliquer une méthode d'analyse analogue à celle utilisée en injection optique.

La possibilité de sortir, sans dommage, les échantillons de la cloche à vide pour les disposer sur un cryostat nous a permis d'étudier en fonction de la température et pour de faibles épaisseurs d'échantillons la variation de la mobilité d'entraînement (86).

Les résultats portés figure 26 montrent une variation activée de μ_n sur toute la plage de température pour les échantillons très fins (épaisseur inférieure à 2 μ) tandis que, pour de plus fortes épaisseurs, on distingue, dans la région des plus fortes températures une variation de μ_n en sens inverse; il ne nous a pas été possible d'obtenir des épaisseurs supérieures à 5 μ pour analyser cette région, faute de pouvoir évaporer les contacts d'or supérieurs (cf. chapitre I).

La variation exponentielle de la mobilité d'entraînement des électrons aux basses températures suivie d'une diminution quand T croît, suggère l'idée d'un transport contrôlé par des pièges peu profonds $E_{ST} = 0,14$ ev.

Nous verrons plus loin que les mesures en injection optique tombent en excellent accord avec ces résultats et que les deux réseaux de courbes se complètent très bien, ce qui vérifie encore l'hypothèse de l'injection d'électrons.

L'ensemble de ce réseau de courbes, dont nous discuterons plus loin (chapitre IV, paragraphe IV-4) indique une variation de la densité des pièges peu profonds avec l'épaisseur, car la précision sur la mesure de μ est supérieure à l'écart entre les caractéristiques.

CHAPITRE IV

INJECTION OPTIQUE

IV-I HYPOTHESES DE DEPART

La technique de mesure des mobilités par injection optique pulsée a été indiquée au chapitre I ; nous allons voir dans le détail comment analyser et interpréter les signaux obtenus dans notre cas particulier par cette méthode, ce qui nous permettra, d'une part de vérifier les résultats obtenus en courants limités par charge d'espace, et, par des mesures en fonction de la température, d'avoir des informations sur les mécanismes de diffusion des porteurs, d'autre part de mettre en évidence certaines propriétés de création ou de destruction de porteurs; en effet la technique du compteur de charge constitue une des méthodes les moins arbitraires pour étudier les processus photoconducteurs. Les hypothèses de départ sont assez réduites : il faut en effet supposer 3 conditions :

- la charge q_0 est libérée instantanément au temps $t = 0$ au voisinage immédiat de l'électrode A.
- le champ électrique dans l'échantillon est uniforme et égal à $\frac{V}{d}$
- la densité de piège est homogène en volume donnant un temps caractéristique moyen τ_p

Exemple typique de signal d'électrons
pour un échantillon de 8 microns
avec 40V de polarisation

A - Base de temps 500 $\mu\text{s}/\text{cm}$

B - Base de temps 100 $\mu\text{s}/\text{cm}$

C - Base de temps 10 $\mu\text{s}/\text{cm}$

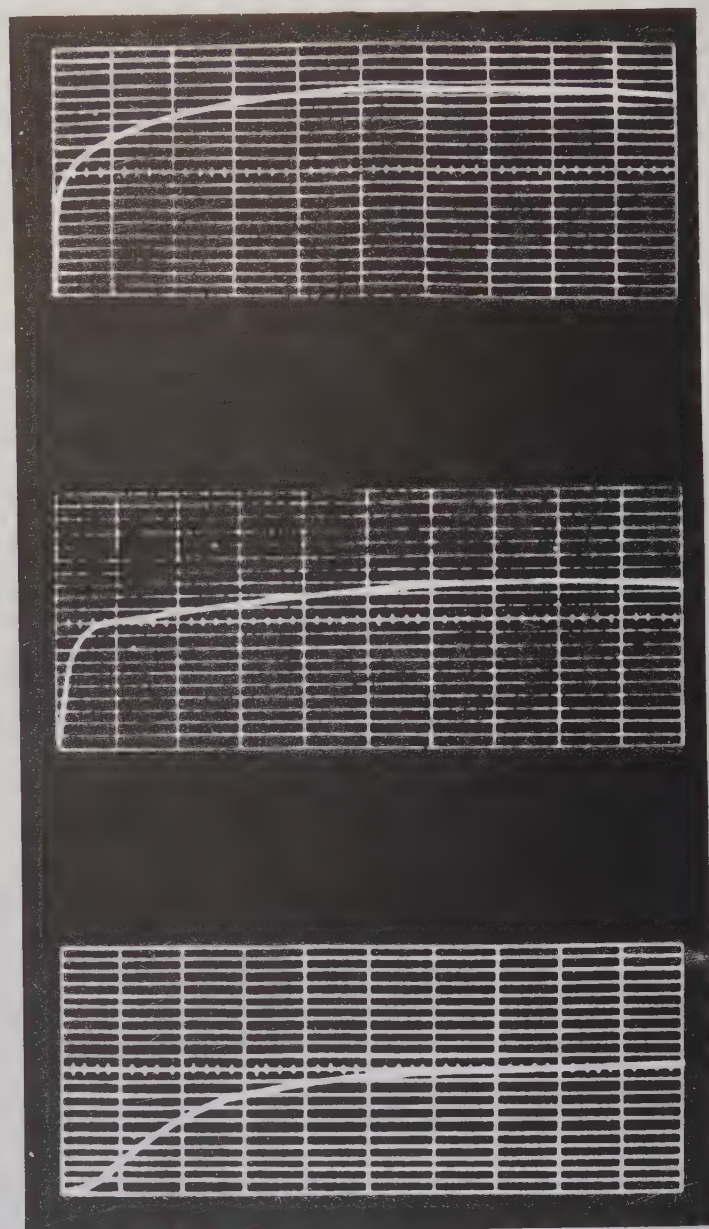


Fig :27

IV-II ANALYSE DES SIGNAUX

IV-II-1

Les enregistrements photographiques des signaux obtenus montrent pour les deux types de porteurs deux parties distinctes (fig. 27) particulièrement visibles sur une base de temps lente. Une première partie de montée rapide ($t < 100 \mu s$) est suivie d'une exponentielle plus lente dont le temps caractéristique est de plusieurs centaines de microsecondes. Ce comportement avait été qualitativement observé par Putzeitko (87) au cours d'une des premières tentatives de photoconduction sur les films minces de CuPc, puis repris par Kearns, Calvin, Tollin (51) (cf. chapitre V). Plus récemment, Wesgate et Warfield ont observé ce phénomène par injection de SCLC dans les monocristaux de PbPc et H₂Pc (88).

Ces deux parties du signal correspondent à des quantités de charges qui sont grossièrement du même ordre, leur grandeur relative variant d'échantillon à échantillon et en fonction de la tension et du temps.

Le signal pris dans son ensemble, étant totalement inutilisable, nous avons attribué à chacune des deux parties de la courbe un rôle distinct et nous avons tenté d'interpréter indépendamment chacune d'elles (89).

Nous proposons donc, en accord avec Raman (73), Kearns (52) ou Michel (90) d'expliquer la fin du signal par un déplacement de charges émises dans la bande de conduction avec une constante de temps τ_d .

Nous discuterons plus loin (chapitre V) de l'origine possible de ces charges; il est toutefois possible d'éliminer d'ores et déjà la possibilité d'une injection de charge d'espace prolongée (cf. Many (83), Rose (57)); en effet les quantités de charges mesurées sont bien inférieures (au moins d'un facteur 100) à la charge d'espace correspondant à la polarisation; le courant permanent est, lui, tout à fait négligeable (de l'ordre de 10^{-9} ampères au maximum); la variation erratique de τ_d et de Q_d avec la température semble infirmer la possibilité d'une émission retardée de pièges (ordinairement associée à une variation activée).

Dans un premier temps, il est possible de considérer la fin du signal comme une exponentielle : $Q \sim \exp - \frac{t}{\tau_d}$ toutefois, il apparaît très vite que l'analyse du signal dans les temps courts ($t < 50 \mu \text{ sec.}$) est peu satisfaisante pour la détermination du temps de transit surtout lorsque la charge relative correspondant à cette seconde partie est importante; il apparaît donc nécessaire de tenir compte de la déformation du signal due au temps de transit des charges émises après $t = 0$ dans la bande de conduction : nous avons pour cela établi un modèle plus fin d'analyse.

Nous allons expliciter théoriquement ce modèle puis retrancher du signal total cette perturbation, de façon à faire apparaître le type de signal que nous avons envisagé au paragraphe III-2 du chapitre I.

IV-II-2

A l'instant $t = 0$ appelons q_0 la charge injectée directement dans la bande de conduction (ou de valence selon la polarisation) et q'_0 la charge créée dans des états non conducteurs au voisinage de la surface; cette charge q'_0 provoque donc une injection

progressive; à l'instant t' la quantité de charge injectée dans la bande de conduction pendant un intervalle dt' s'écrit, en appelant τ_d la constante de temps d'injection retardée :

$$\frac{q'_0}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t'}{\tau_d}\right) dt'$$

Cette charge élémentaire est transportée et soumise au piégeage; à l'instant t il en reste :

$$\left[\frac{q'_0}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t'}{\tau_d}\right) dt' \right] \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right)$$

1°) Considérons les temps $t < T_r$

La charge totale injectée avec retard et présente dans l'échantillon à l'instant t s'écrit :

$$q(t) = \int_0^t \frac{q'_0}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t'}{\tau_d} - \frac{t-t'}{\tau_p}\right) dt'$$

$$q(t) = \frac{q'_0}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \cdot \tau \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] ; \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_d}$$

Calculons maintenant la charge $Q(t)$ influencée

$$dQ(t) = -q(t) \frac{dt}{T_r} \quad (\text{cf. I-III-2})$$

$$Q(t) = -\frac{q'_0 \tau}{T_r \tau_d} \left[\tau_p \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \right) - \tau_d \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \right) \right]$$

l'expression se simplifie si $\tau_d \gg T_r$, $\tau_d \gg \tau_p$

$$Q(t) = -\frac{q'_0 \tau_p}{T_r \tau_d} \left[\tau_p \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \right) - t \right]$$

Pour $t = T_r$

$$Q(T_r) = - \frac{q'_0 \tau_p}{\tau_d} \left[\frac{\tau_p}{T_r} \left(1 - \exp - \frac{T_r}{\tau_p} \right) - 1 \right]$$

2°) Pour les temps supérieurs à T_r , un calcul semblable donne :

$$q(t) = \int_{t-T_r}^t \frac{q'_0}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t'}{\tau_d} - \frac{t-t'}{\tau_p}\right) dt'$$

$$q(t) = q'_0 \frac{\tau}{\tau_d} \exp\left(\frac{t}{\tau} - \frac{t}{\tau_p}\right) \left[1 - \exp - \frac{T_r}{\tau} \right]$$

$$Q(t) = Q(T_r) + \int_{T_r}^t -q(t') \frac{dt'}{T_r}$$

$$Q(t) = - \frac{q'_0 \tau}{T_r \tau_d} \left\{ (\tau_p - \tau_d) \left(1 - \exp - \frac{T_r}{\tau_p} \right) + \tau_d \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \cdot \left(1 - \exp \frac{T_r}{\tau} \right) \right\}$$

Ce qui donne, avec l'approximation précédente : $\tau_d \gg \tau_p$

$$Q(t) = - \frac{q'_0 \tau_p}{T_r} \left(1 - \exp - \frac{T_r}{\tau_p} \right) \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) - 1 \right)$$

Determination de la constante de temps τ_d de dépiégeage
pour un échantillon de 8 microns.

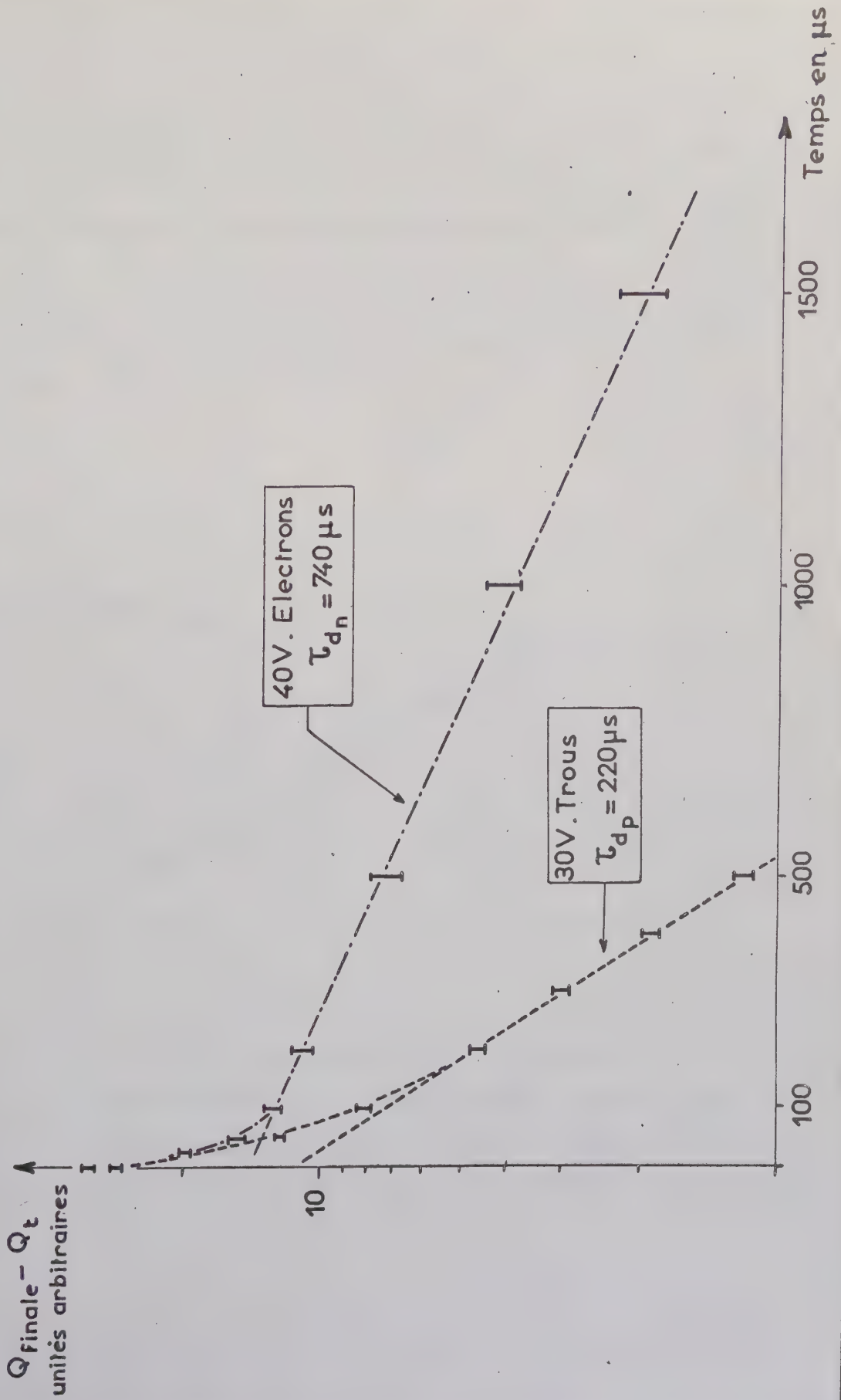
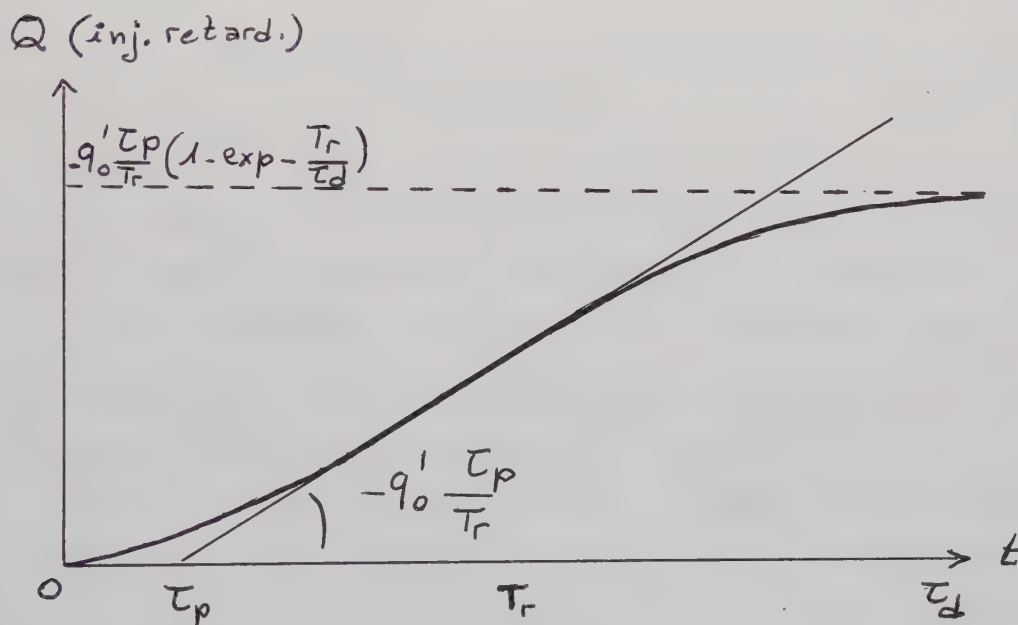


Fig : 28

IV-II-3

Nous voyons donc que si $T_r \gg \tau_p$ les deux parties de la courbe se rejoignent tangentielllement à la droite $Q(t) = -\frac{q'_0 \tau_p}{T_r \tau_d} (t - \tau_p)$ dans la région du temps de transit. Nous avons représenté ci-dessous l'allure générale de la contribution de l'injection retardée dans les conditions $\tau_p \ll T_r \ll \tau_d$



Les résultats expérimentaux (cf. paragraphe IV-III) montrent que les conditions d'approximation de notre modèle sont justifiées (exemple $\tau_{pn} = 15 \mu\text{sec.}$, $T_{rn} = 40 \mu\text{sec.}$, $\tau_{dn} = 800 \mu\text{sec.}$); nous avons donc analysé les signaux suivant ce modèle.

Les photographies des signaux sont prises en général en trois fois sur les bases de temps $10 \mu\text{sec.}$, $100 \mu\text{sec.}$, $500 \mu\text{sec.}$ de façon à faire les mesures les plus précises possibles sur toute l'échelle des temps. L'accord est généralement excellent et les trois traces se montrent bien complémentaires. Les traces correspondant à $100 \mu\text{sec.}$ et $500 \mu\text{sec.}$ permettent la détermination de τ_d (fig. 28) tandis que celles à $10 \mu\text{sec.}$ et $100 \mu\text{sec.}$ déterminent les temps de transit et de piégeage. Le signal est ensuite soigneusement reporté sur papier millimétré pour l'intervalle de temps $0 - 200 \mu\text{sec.}$

La figure 29 donne un exemple de l'analyse graphique d'un signal d'électrons dont la constante de temps τ_d est beaucoup plus grande que $200 \mu\text{sec.}$ La loi de variation de $Q(t)$ dans l'intervalle $50 - 200 \mu\text{sec.}$ est bien linéaire conformément au raccordement prévu; cependant ce large intervalle de temps où la variation de $Q(t)$ est linéaire, n'est pas toujours observée (en particulier pour les trous): $\frac{1}{\tau_d}$ n'est pas toujours négligeable devant $\frac{1}{200 \mu\text{sec.}}$, il est alors nécessaire d'évaluer avec précision le terme exponentiel et de corriger les points de mesure par exemple pour $150 \mu\text{sec.}$ et $200 \mu\text{sec.}$, la tangente au signal se retrouve alors facilement. On peut donc en tirer la contribution du dépiégeage tout au long du signal et extraire du signal expérimental la contribution due uniquement à la charge q_0 injectée directement dans la bande de conduction (ou de valence).

La courbe obtenue, ainsi expurgée, est bien conforme à l'aspect classique (fig. 10) et peut être utilisée comme telle.

Forme d'un signal électronique observe $Q(t)$ et
son analyse graphique
échantillon de 8 microns

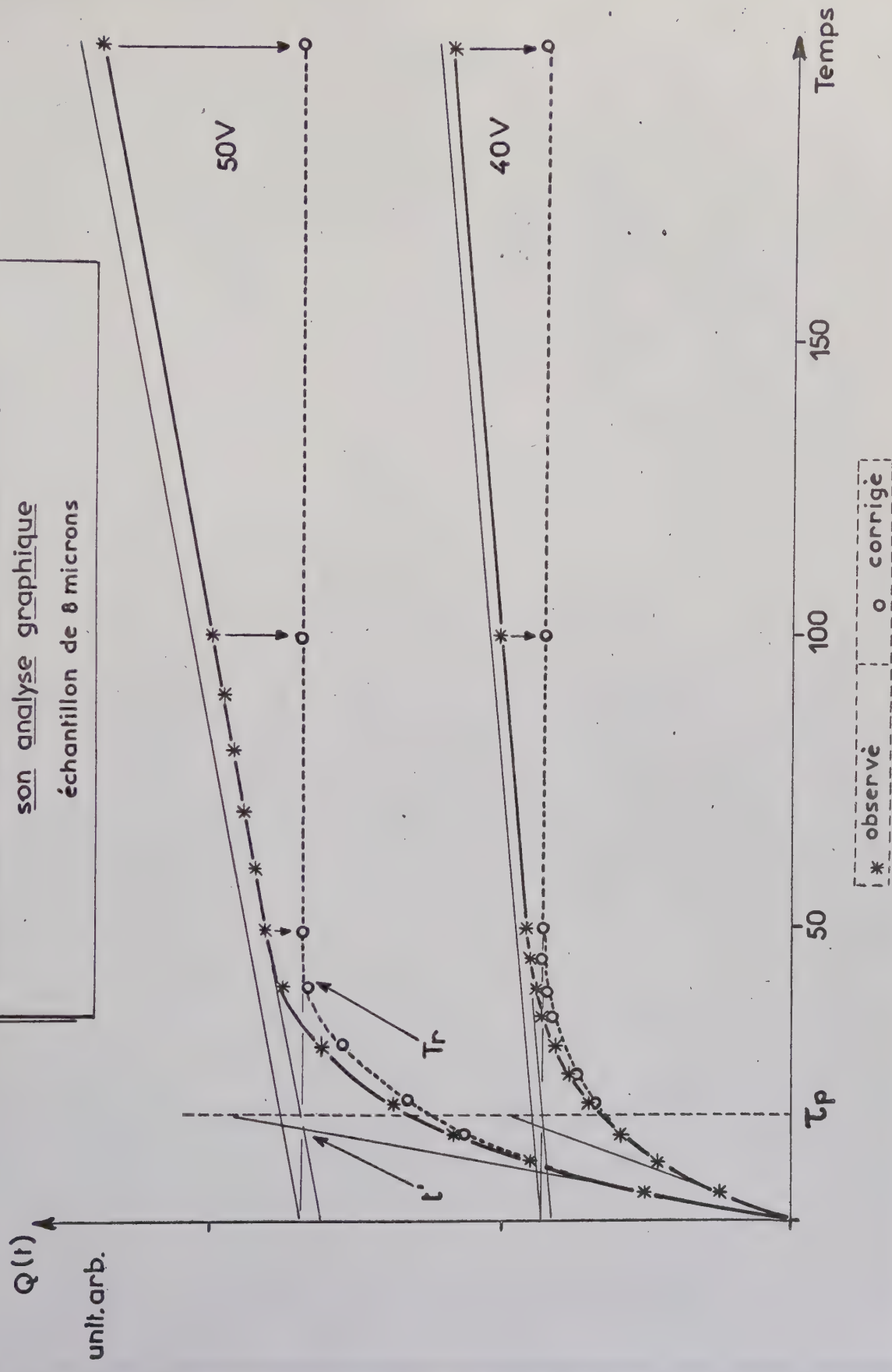


Fig:29

Variation de $\frac{1}{T_r}$ en fonction de la tension de polarisation
pour un échantillon de 8 microns

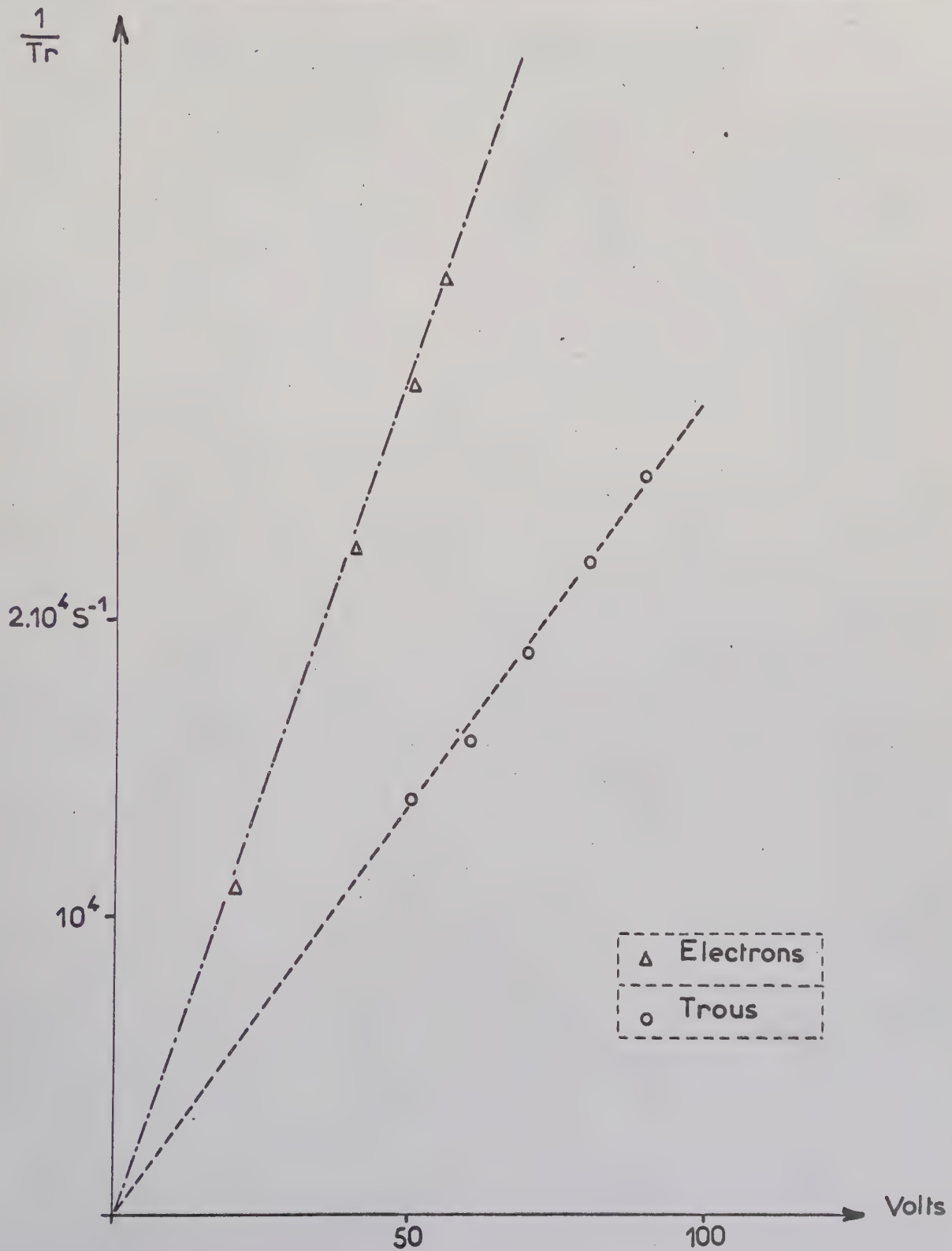


Fig:30

($\tau_p - t'$) en fonction de $1/V$
pour un échantillon de 8 microns .

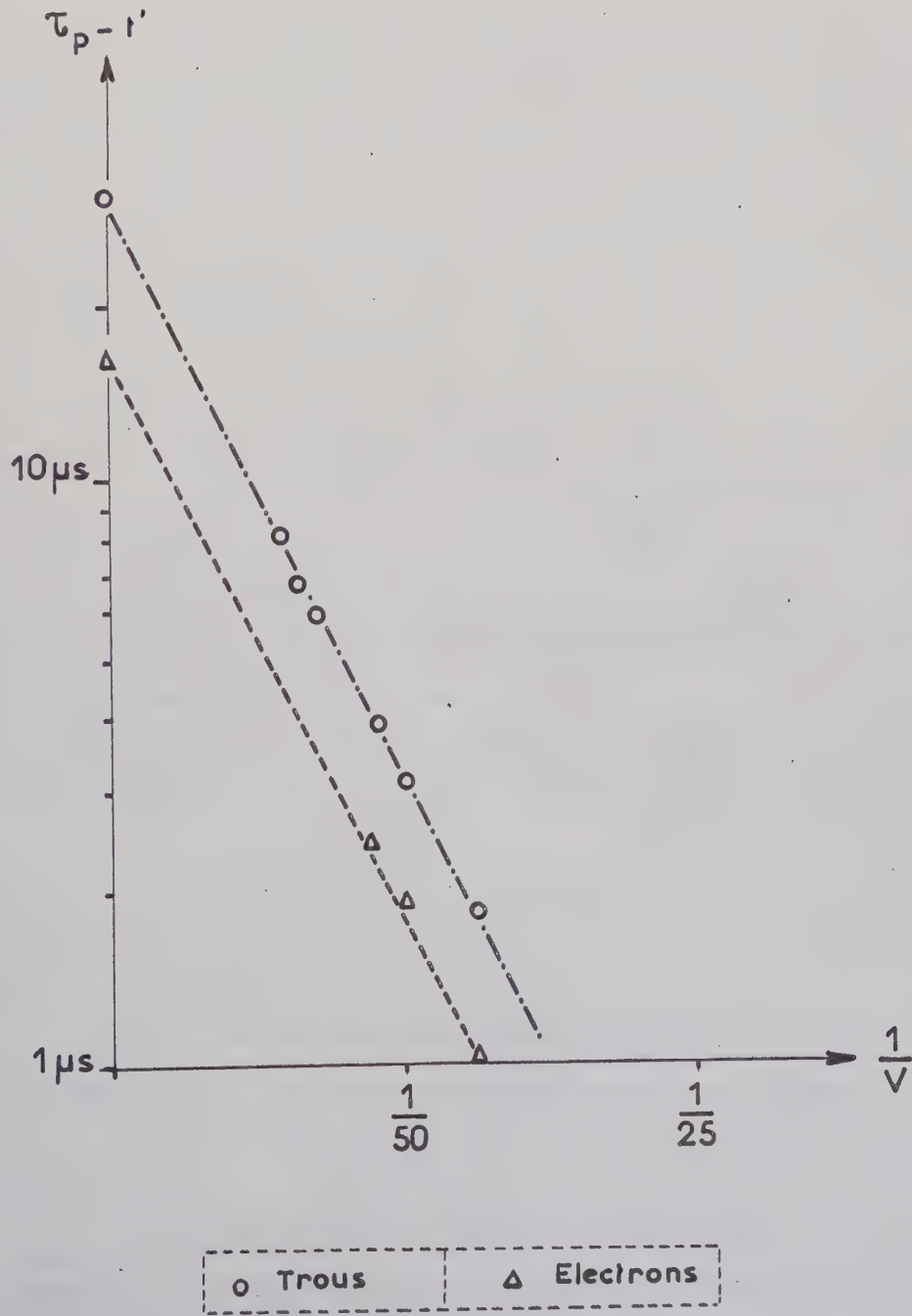


Fig:31

IV-III ETUDE CRITIQUE DES RESULTATS

ET PARAMETRES MESURES

Pour s'assurer de la validité de notre modèle, nous avons mesuré les temps de transit sur plusieurs échantillons pour les deux types de porteurs et nous avons porté $\frac{1}{T_r}$ en fonction de V .

La figure 30 montre un ensemble de mesures pour électrons et trous pour un échantillon de 8 microns d'épaisseur; la variation linéaire autorise la détermination de μ .

Nous avons également porté $t' - \tau_p = -\tau_p \exp - \frac{T_r}{\tau_p}$ (fig. 31) malgré le peu de précision de cette dernière mesure une bonne linéarité est observée; la pente de cette droite $\frac{d^2}{\mu \tau_p}$ conduit à une valeur cohérente avec la précédente pour μ , tandis que τ_p extrapolé pour $V \rightarrow \infty$ est en bon accord avec les valeurs mesurées directement.

Nous obtenons ainsi les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \mu_n &\simeq 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec.} ; \mu_p \simeq 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec.} \\ \tau_{pn} &\simeq 12-15 \text{ } \mu\text{sec.} ; \tau_{pp} \simeq 25-30 \text{ } \mu\text{sec.} \end{aligned}$$

On notera le bon accord avec les valeurs de μ_n et τ_{pn} obtenues en courants limités par charge d'espace.

Enfin, pour nous assurer de la validité de notre modèle, nous l'avons confronté avec d'autres appareils mathématiques :

-a) Collection de charges du signe opposé.

A la suite de Hartke (69) nous avons essayé d'interpréter nos signaux en imaginant que la création de porteurs s'effectuait sur une épaisseur "a" non négligeable devant l'épaisseur de l'échantillon (cf. I-III-2d et chapitre V).

L'intervention du temps de collection des porteurs permet de distinguer (dans le cas d'un transport d'électrons, par exemple) trois étapes dans le signal

- les électrons s'éloignent de l'électrode A (cf. I-III-2) tandis que

les trous sont collectés $0 < t < \frac{ad}{\mu_p V}$. La charge influencée varie alors de façon parabolique

$$Q = A_1 t + A_2 t^2$$

- les électrons traversent le matériau : $\frac{ad}{\mu_p V} < t < \frac{(d-a)d}{\mu_n V}$

la variation est alors linéaire :

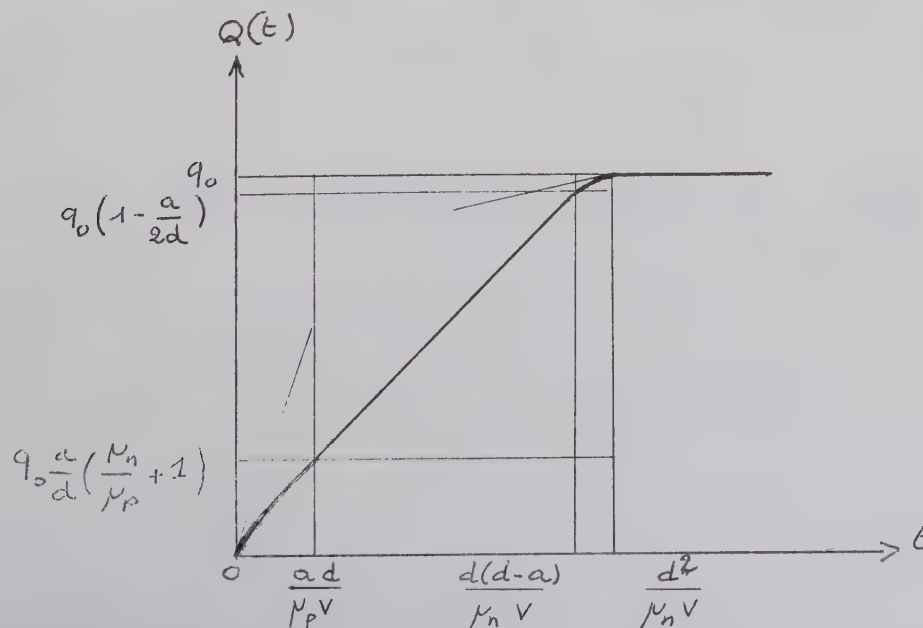
$$Q = B_0 + B_1 t$$

- les électrons sont collectés par l'électrode B : $\frac{(d-a)d}{\mu_n V} < t < \frac{d^2}{\mu_n V}$

l'aspect du signal est de nouveau arrondi : $Q = C_0 + C_1 t + C_2 t^2$

Les coefficients $A_1, A_2, B_0, B_1, C_0, C_1, C_2$ étant des fonctions de $\mu_n, \mu_p, a, d, q_0, V$

L'aspect typique d'un tel signal est indiqué ci-dessous :



Nous n'avons jamais pu distinguer ces trois étapes sur nos signaux, les arrondis paraboliques n'ont jamais été observés.

-b) Nous avons également supposé (bien que les valeurs des longueurs d'absorption s'y oppose -cf. chapitre V) que la création des porteurs s'effectuait dans tout le volume et que le signal était déformé par la recombinaison (51). Le calcul devient alors tributaire des valeurs relatives des paramètres (en particulier μ_n et μ_p) mais peut être grossièrement divisé en deux étapes suivant que les deux couches de porteurs de signes opposés se recouvrent ou sont séparées. Dans ces deux parties apparaît un terme en $\text{Log } t$ qui n'a jamais pu être isolé expérimentalement.

-c) Enfin, nous avons supposé une création de porteurs sur une faible profondeur et nous avons tenté d'évaluer l'étalement du paquet d'électrons sous l'effet de sa propre charge d'espace (91) avec influence du piégeage : la charge influencée s'écrit alors :

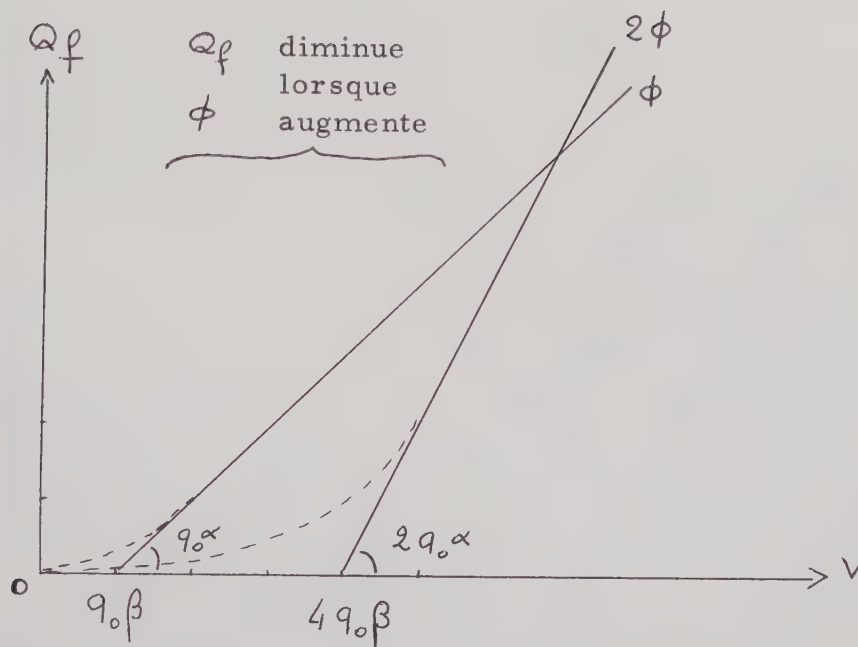
$$Q = \frac{q_0 \mu_n V \tau_{pn}}{d^2} \left(1 - \xi_0 \frac{d}{2V} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{pn}}\right) \right] \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{pn}}\right) \right)$$

où ξ_0 désigne le champ interne moyen dans la couche $\xi_0 = \frac{q_0}{\epsilon}$ soit une somme d'exponentielles de temps caractéristiques doubles.

D'autre part la charge finale Q_f ainsi obtenue

$$Q_f = q_0 \frac{\mu_n \tau_{pn}}{d^2} V - q_0^2 \frac{\mu_n \tau_{pn}}{2\epsilon d} = q_0 \alpha V - q_0^2 \beta$$

devrait montrer une région de photoconductivité différentielle négative c'est à dire une région où Q_f diminue quand l'intensité lumineuse ϕ (c'est à dire q_0) augmente : cf. figure ci-dessous.



Nous n'avons observé un tel comportement sur aucun de nos échantillons.

Enfin, il convient de faire une remarque au sujet du processus de création de porteurs :

- Le fait que la longueur d'onde excitatrice n'intervienne pas dans la forme du signal ni dans la valeur du temps de transit et ceci, quelle que soit la polarité, implique que tous les porteurs photocréés, de même signe, se déplacent de la même façon (on peut donc supposer, dans la même bande de conduction) quelle que soit leur énergie de création, ou bien que la création des porteurs se fait par un mécanisme indirect à partir d'un état excité neutre métastable qui est le même, quelle que soit l'énergie du photon incident. Un tel mécanisme est fréquent dans les cristaux moléculaires.

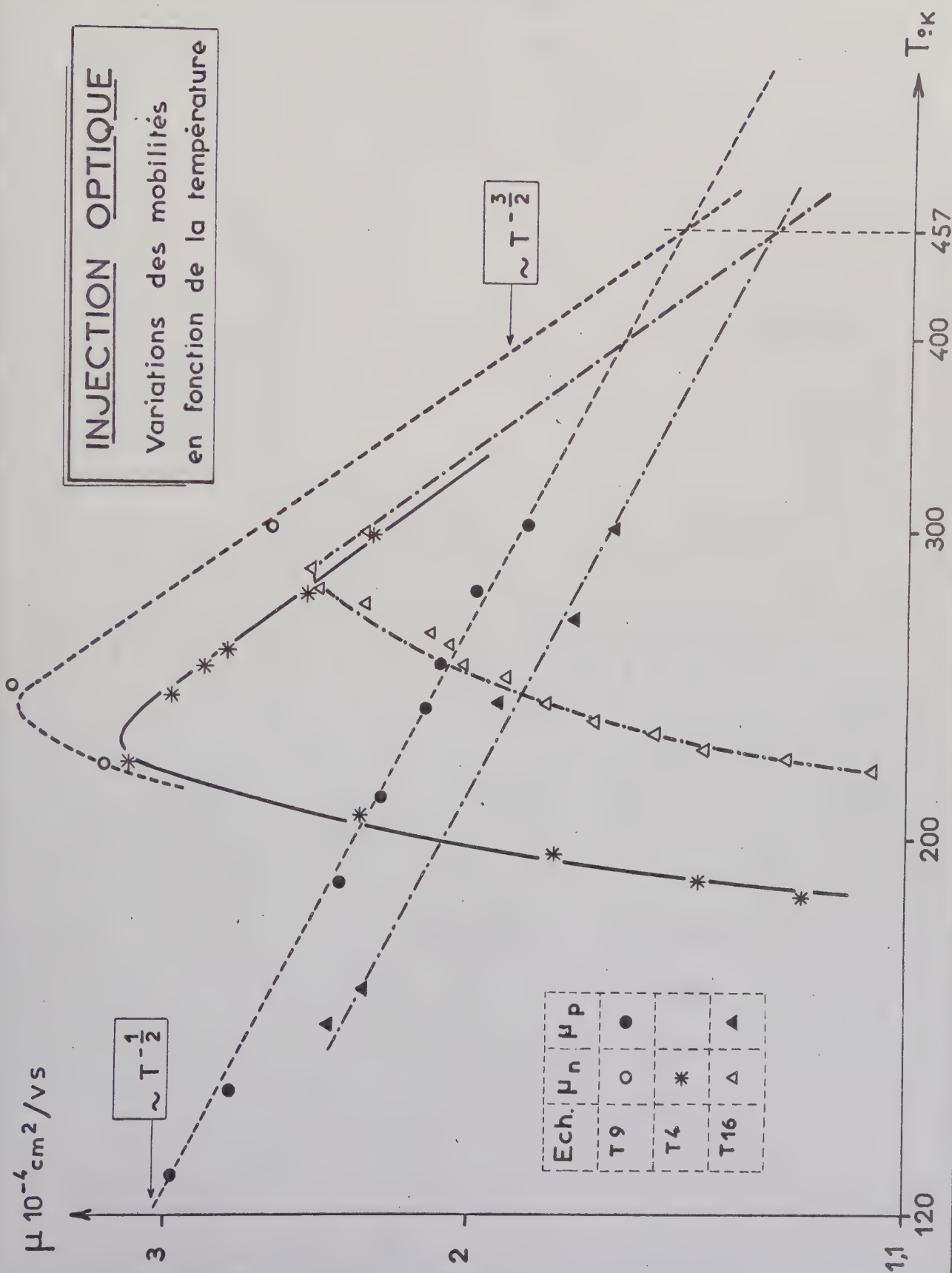


Fig:32

INJECTION OPTIQUE

Variation de la mobilité électronique
en fonction de $\frac{1}{T}$

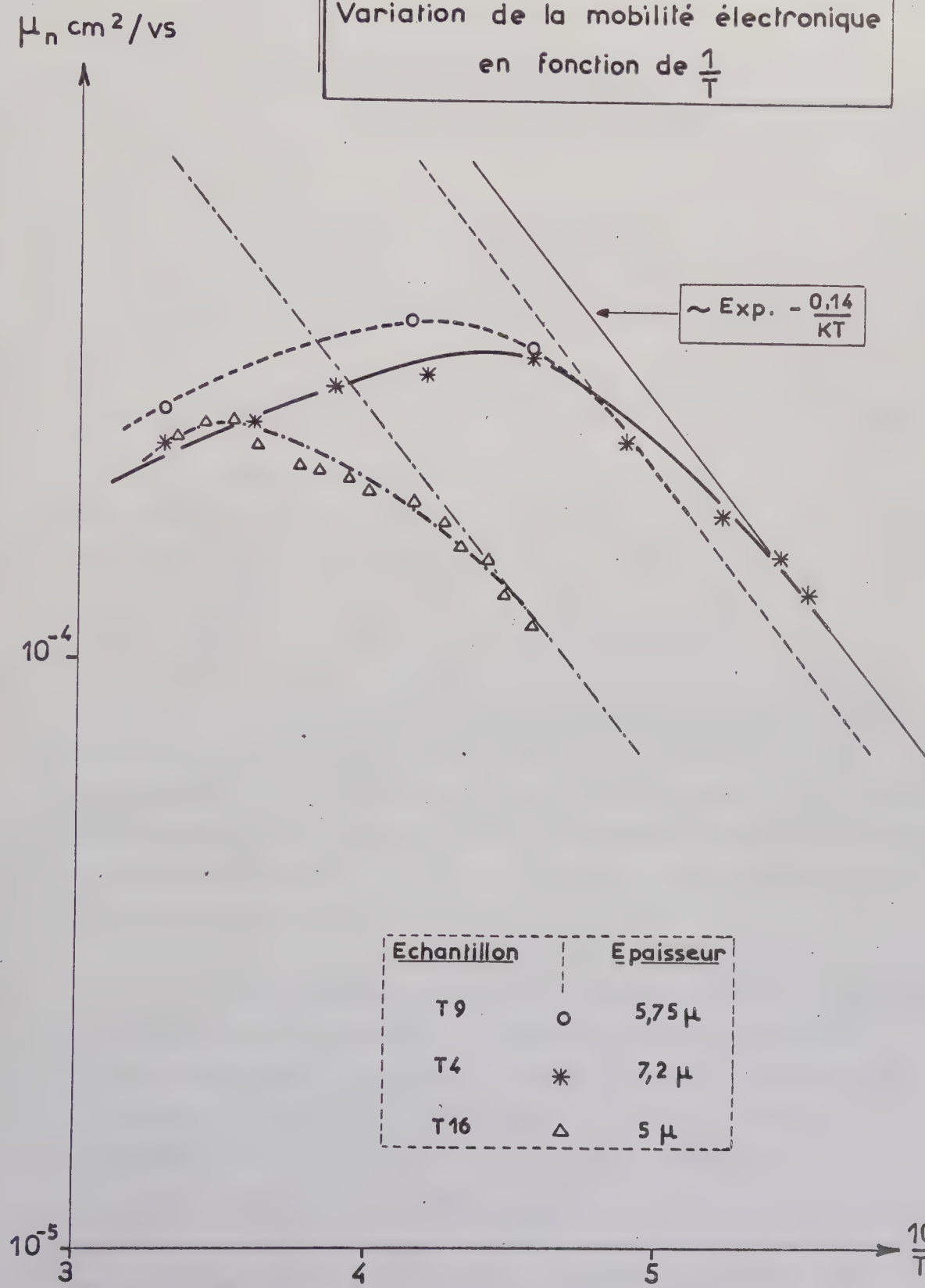


Fig :33

IV-IV VARIATION DES MOBILITES

AVEC LA TEMPERATURE

1) Notre modèle d'analyse étant ainsi correctement confirmé, nous avons étudié la variation des mobilités des deux types de porteurs avec la température en vue de déterminer le type de diffusion correspondant (92).

- Pour les trous (fig. 32) : la variation est très lente, $\mu_p \sim T^{-\frac{1}{2}}$

- Pour les électrons (fig. 32 et 33) : μ_n obéit pour les fortes températures à une loi en $T^{-\frac{3}{2}}$ tandis qu'aux basses températures le sens de variation s'inverse et μ_n devient proportionnelle à $\exp. \left(- \frac{0,14}{kT} \right)$.

Le seuil d'inversion et la position de l'exponentielle se déplacent en fonction de l'épaisseur; le réseau de courbes obtenu est exactement complémentaire de celui obtenu en injection électrique (fig. 26).

Nous pouvons voir dans cet accord une bonne justification de notre hypothèse initiale d'injection unique d'électrons par la méthode électrique.

La gamme des épaisseurs étudiées est également complémentaire de celle relative à la méthode électrique. (5 à 10 μ).

2) Nous avons vu en introduction les problèmes particuliers qui se posent dans l'interprétation des propriétés de transport des cristaux moléculaires du fait de la minceur des bandes de conduction. La détermination exacte par l'expérience du type de transport est très délicate; elle n'a pratiquement jamais été réalisée jusqu'à présent de façon satisfaisante. Nous allons donc tenter, à partir des données expérimentales que nous avons obtenues (grandeur des mobilités d'en- trainement et type de variation en fonction de la température), de discuter des processus possibles de transport dans nos couches minces.

A (a) Dans la théorie classique des semiconducteurs (65), les valeurs importantes des mobilités d'entraînement ($\mu > 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) sont compatibles avec les relations d'incertitude d'Heisenberg et l'hypothèse de la délocalisation des porteurs. Les mécanismes de diffusion qui entrent en jeu assurent à la mobilité deux types de variation :

- soit une variation en T^{-n} ($n = \frac{3}{2}$ dans le cas de la diffusion par phonons acoustiques); nous pouvons négliger à priori la possibilité d'une diffusion par impureté ionisée qui ne se manifeste qu'à très basse température et conduit à une variation en $T^{+\frac{3}{2}}$ (formule de Rutherford) (65).

- soit une variation en $\exp - \frac{A}{T}$ caractéristique de pièges. Nous avons explicité au chapitre III dans le cadre de la théorie de Rose (58) comment s'introduit le facteur θ modulant la mobilité microscopique μ_0 quel que soit le mécanisme d'entraînement intrinsèque.

(b) Cependant dans le cas de faibles mobilités, nous avons envisagé (cf. Introduction) la possibilité d'un processus par saut également caractérisé par une variation exponentielle en $-\frac{1}{T}$ (8) (20) dans la région des faibles températures :

$$\mu \sim T^{-\frac{3}{2}} \exp - \frac{\varepsilon}{kT} \quad \text{avec} \quad \varepsilon = \frac{1}{4} \gamma \hbar \omega_0 \quad \text{où } \gamma \text{ est une}$$

constante sans dimension.

Il est clair qu'une telle variation, si le processus par saut est vraiment intrinsèque, doit être indépendante des conditions de préparation des échantillons, le terme exponentiel ne faisant qu'exprimer une probabilité de saut.

Nous pouvons constater par contre qu'il n'en va pas de même pour une modulation par pièges peu profonds :

En effet, soient les temps de conduction τ_c et de présence dans le piège τ_r , supposés courts devant T_r

$$\mu = \mu_0 \frac{\tau_c}{\tau_c + \tau_r}$$

où μ_0 désigne la véritable mobilité d'un porteur libre (mobilité microscopique).

Il revient d'ailleurs au même (63) de raisonner sur le nombre de porteurs :

$$\mu = \mu_0 \frac{n}{n + n_t}$$

n désignant le nombre de porteurs excédentaires dans la bande de conduction et n_t le nombre de ces porteurs piégés. Si le piège est en équilibre thermodynamique avec la bande de conduction et que $n \ll n_t$ on peut écrire la loi d'action de masse

$$\frac{n}{n_t} = \frac{N_c}{N_{ST}} \exp - \frac{E_{ST}}{kT} \quad \text{d'où} \quad \mu = \mu_0 \frac{N_c}{N_{ST}} \exp - \frac{E_{ST}}{kT}$$

Nous voyons ainsi que $\mu = f(T)$ présentera deux régions distinctes :

- aux fortes températures la variation est commandée par μ_0 (éventuellement proportionnelle à $T^{-\frac{3}{2}}$),

- aux basses températures la variation est contrôlée par les pièges $\mu \sim \exp - \frac{E_{ST}}{kT}$

La position relative de cette dernière région étant commandée par la densité de pièges N_{ST} (70) (93).

Certains auteurs ont en effet cru pouvoir utiliser ce critère pour différencier les deux types de transports : en particulier dans le cas du soufre orthorhombique, pour les porteurs négatifs, la position de l'exponentielle est indépendante des échantillons (67) (94) (95). L'accord définitif n'est cependant pas fait sur ce point (12).

B Nous voyons donc que la variété des interprétations possibles et la diversité des formalismes correspondants empêchent la détermination définitive du type de diffusion et du mécanisme de transport à partir de la seule variation de μ en fonction de la température.

Disons seulement que la faible valeur des mobilités trouvées met en doute la validité d'un schéma de bandes bien que, pour l'anthracène par exemple, on ait pu obtenir des résultats expérimentaux cohérents justifiant le transport par des bandes de conduction fines (9) (11) (13) (16); dans le cas de l'anthracène, la condition de validité de Glarum est alors satisfaite puisque $\mu \simeq 1 \text{ cm}^2 / \text{V sec.}$ Cependant, en présence d'un dopage par du tetracène par exemple (96), on peut faire apparaître vers les basses températures une région exponentielle caractéristique d'une activation thermique de pièges. Cette région peut être ramenée (en dopant suffisamment l'échantillon) jusqu'à la température ambiante de sorte que l'on se trouve alors en présence d'un échantillon où la mobilité apparente est bien inférieure à $1 \text{ cm}^2 / \text{V. sec.}$

Ceci nous montre que le seuil imposé par la théorie est en réalité assez flou expérimentalement (69). Dans le cas précis de nos mesures, il est seulement possible de dire que le comportement $\mu \sim T^{-\frac{3}{2}}$ et $\mu \sim T^{-\frac{1}{2}}$ est en accord avec un grand nombre d'observations expérimentales sur d'autres matériaux à faible mobilité où en général

$$\mu \sim T^{-n} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{2} < n < 2$$

mais que la très faible valeur de μ pose un problème non résolu.

Les mesures d'effet Hall déjà faites sur les monocristaux (46) (50) (97) conduisent à des valeurs de μ_H beaucoup plus grandes, ce qui n'est pas incompatible (13) (53) avec un transport par bandes.

Cependant dans une publication récente (87), Westgate et Warfield , rapportent des résultats de mesure de mobilité de dérive par SCLC dans les monocristaux de PbPc et H₂Pc . Les valeurs trouvées, beaucoup plus faibles que les valeurs de μ_H , sont de l'ordre de 0,05 à 0,1 cm²/Vs pour PbPc et 0,5 pour H₂Pc en accord avec nos observations sur les monocristaux de CuPc ($\mu \simeq 0,1 \text{ cm}^2/\text{v sec}$).

3) La partie exponentielle de la caractéristique $\mu_n = f(\tau)$ permet davantage de conclusions; tout d'abord le fait que cette région se déplace en fonction de l'épaisseur de l'échantillon semble prouver que la diffusion n'est pas due à un processus intrinsèque (67) (96) par saut, mais à une activation de pièges localisés dont la densité varie avec l'épaisseur de l'échantillon.

En admettant ce mode de transport, il est alors possible d'envisager l'évaluation de la densité N_{ST} des pièges peu profonds (57) (98) (99)

$$\mu = \mu_0 \frac{N_c}{N_{ST}} \exp - \frac{E_{ST}}{kT}$$

où E_{ST} désigne la profondeur des pièges, soit 0,14 eV dans notre cas et μ_0 la mobilité microscopique supposée proportionnelle à $T^{-\frac{3}{2}}$.

En prenant $N_c = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (du fait de la minceur de la bande, nous avons vu que la densité d'états devenait voisine de la densité de molécules) on obtient des densités de pièges très raisonnables $5.10^{18} > N_{ST} > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ reportées figure 34 en fonction de l'épaisseur des échantillons.

Densité des pièges électroniques peu profonds (0,14eV)
en fonction de l'épaisseur des couches.

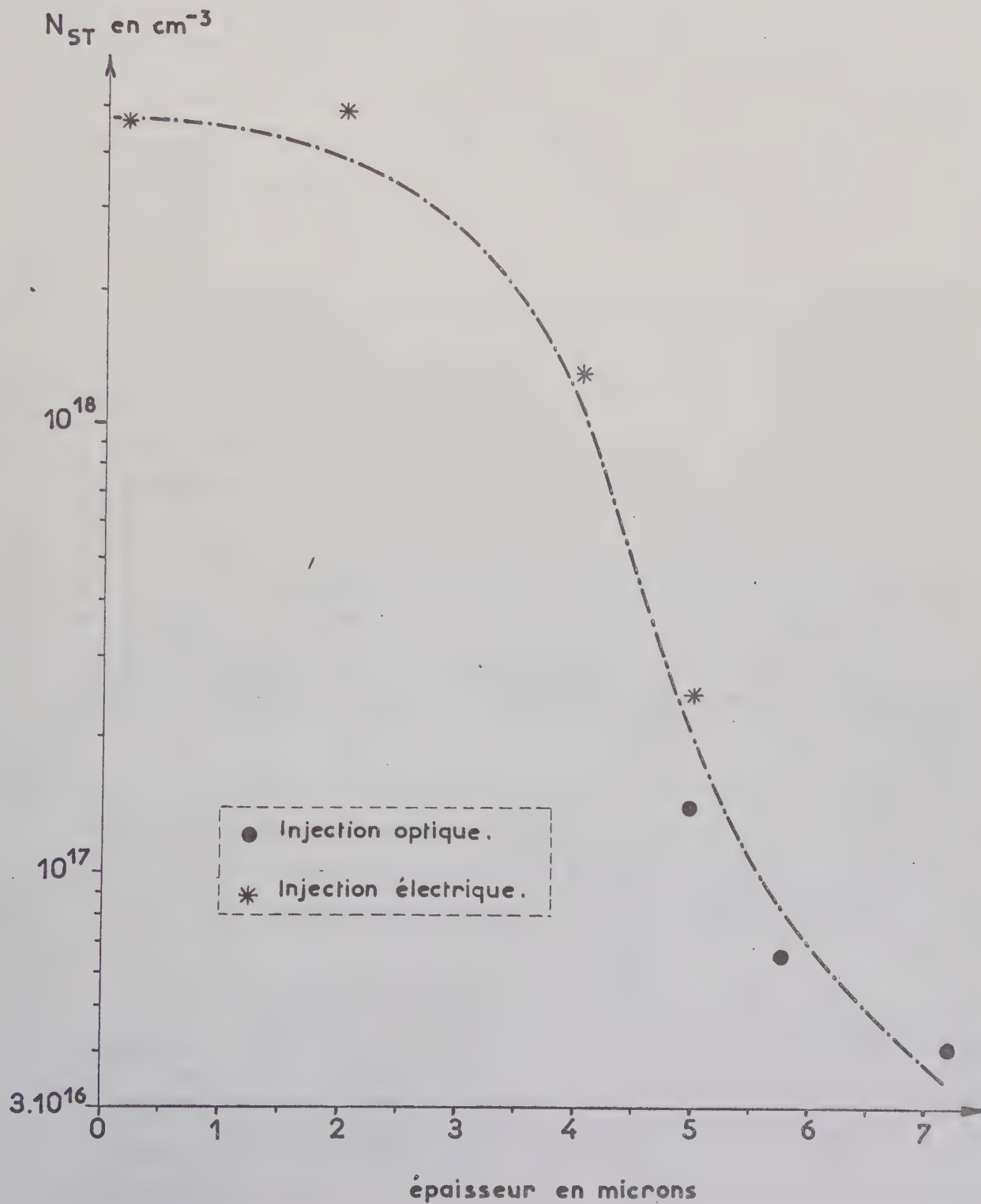


Fig:34

Ce résultat est cohérent en ce sens que les densités de pièges sont compatibles avec les densités de molécules : $N_{ST} \ll N_c$ (96); toutefois il fait apparaître l'importance du piégeage peu profond pour les faibles épaisseurs. On peut comparer ces valeurs à celles obtenues sur le soufre (67) monocristallin ($\frac{N_c}{N_{ST}} = 10^3$) ou sur le sélénium amorphe (69) : $N_{ST} = 10^{19}$ à 10^{21} cm^{-3} suivant le dopage en Arsenic.

L'existence de ce niveau piège électronique situé à 0,14 eV sous la bande de conduction a été également mise en évidence sur les monocristaux au moyen de courants stimulés thermiquement par Devaux et Schott (100). Les auteurs ont localisé ce piège au voisinage de la surface et ont montré qu'il s'agissait d'un niveau unique à 0,14 eV.

Nos observations permettent de supposer que ce piège trouve son origine à la surface des cristallites dont la taille augmente avec l'épaisseur des couches. Il ne nous a pas été possible de vérifier directement cette hypothèse par une mesure de la croissance des cristallites.

Il faut enfin noter que ce piège, lorsqu'on le considère comme une impureté donatrice classique produit un dopage cohérent avec les valeurs de la position du niveau de Fermi E_{F_0} et la densité de porteurs n_0 déterminés par les courants de charge d'espace.

$$n_0 = N_{ST} \exp - \frac{E_{F_0} - E_{ST}}{kT}$$

en prenant $N_{ST} = 5.10^8 \text{ cm}^{-3}$; $E_{F_0} - E_{ST} = 0,72 - 0,14 = 0,58 \text{ eV}$
on obtient $n_0 = 4.10^8 \text{ cm}^{-3}$ à comparer avec la valeur $n_0 = 3.10^8 \text{ cm}^{-3}$ obtenue par courants limités par charge d'espace. (cf. chapitre III tableau II).

CHAPITRE V

ETUDE DES QUANTITES DE CHARGE MISES EN OEUVRE DANS L'INJECTION OPTIQUE

V-I ECARTS A LA LOI DE HECHT ET RECOMBINAISON

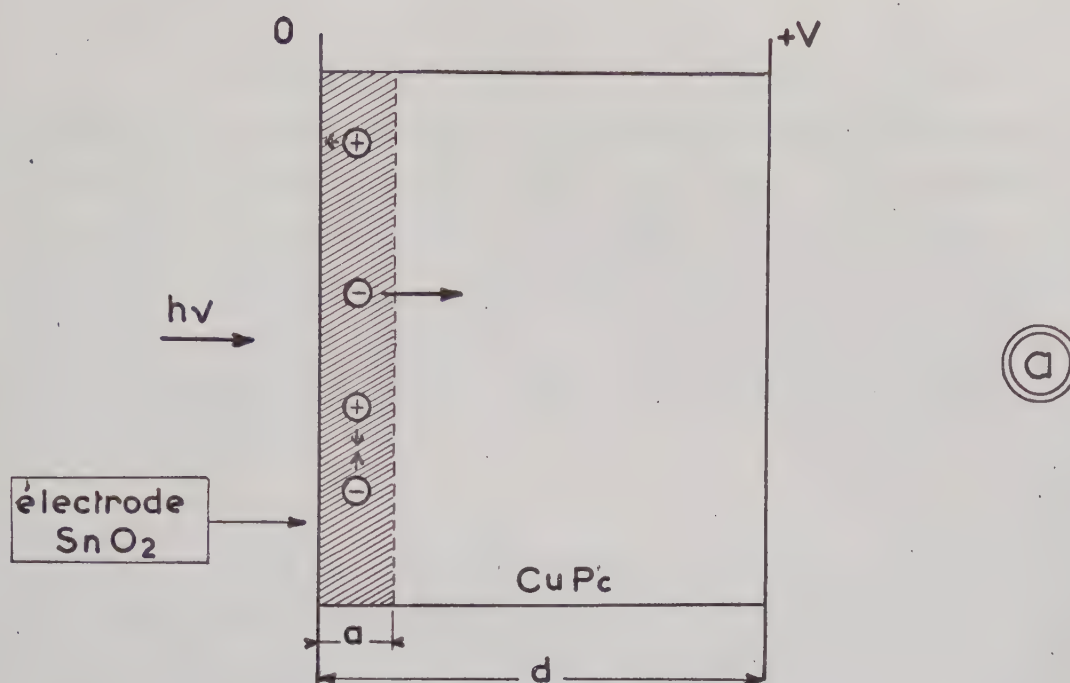
V-I-1 Ecarts à la loi de Hecht

Dans l'hypothèse simple où le nombre de porteurs directement injectés est indépendant de la tension de polarisation, nous avons vu (cf. chapitre I) que le modèle habituel de transport conduit à la loi de Hecht (71) exprimant la variation de la charge finale collectée, compte-tenu du piégeage, avec la tension

$$Q_f = -q_0 \frac{\tau_p \mu}{d^2} V \left(1 - \exp - \frac{d^2}{\mu V \tau_p} \right)$$

En fait, ce type de variation est assez rarement observé (par exemple sur le sélénium amorphe par Hartke (69)).

Recombinaison au temps $t \approx 0$



Recombinaison par la méthode du double flash

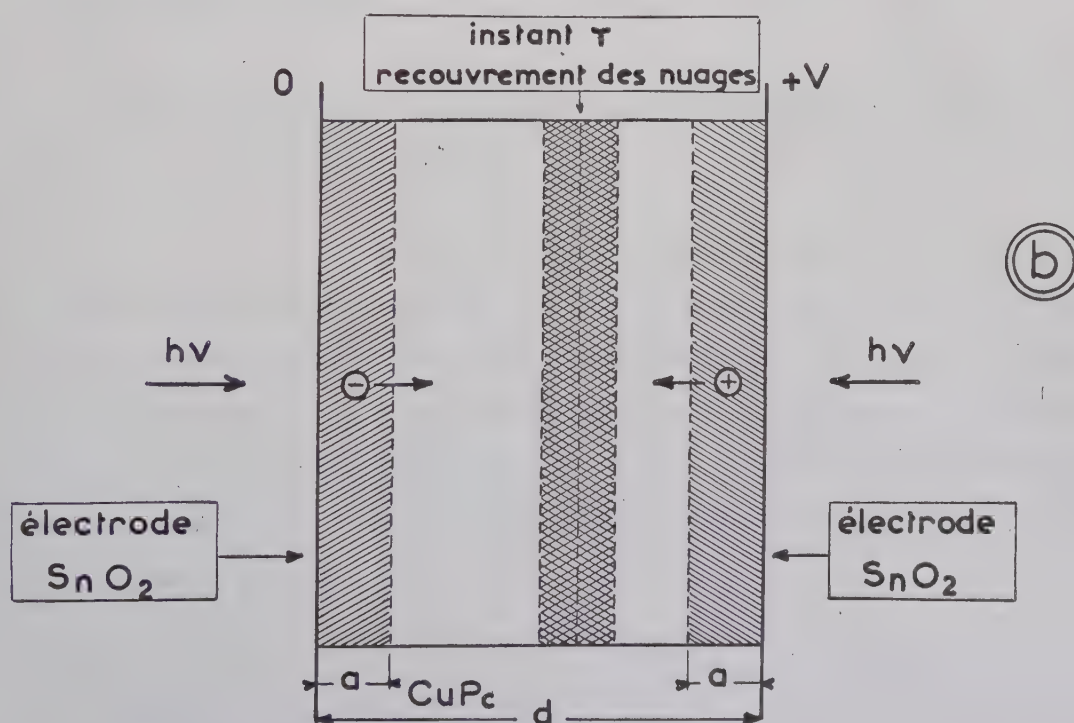


Fig :35.

Les résultats obtenus sur l'anthracène (5) (6) (35) (73) en lumière fortement absorbée ou par bombardement électronique ne sont manifestement pas cohérents avec ce type d'interprétation. Plusieurs auteurs ont tenté de corriger la formule de Hecht en faisant intervenir l'effet du champ électrique sur le processus d'injection des porteurs mobiles : influence de la charge d'espace (Silver (35)), intervention de la recombinaison limitant l'injection (Delany-Hirsch (101) ; Raman et al (73)).

Les résultats obtenus sur nos films minces de phtalocyanine de cuivre ressemblent qualitativement aux caractéristiques obtenues avec l'anthracène. Nous avons donc essayé d'interpréter ces résultats par un modèle simple en faisant intervenir la recombinaison initiale (102); le bon accord de ces mesures avec les valeurs fournies par la mesure directe de la constante de recombinaison nous a confirmés dans cette hypothèse.

V-I-2 Le modèle phénoménologique rendant compte de l'écart à la loi de Hecht

a) Plaçons-nous dans le cas d'un entraînement d'électron et supposons (fig. 35-a) que la création de paire s'effectue de façon homogène sur une épaisseur moyenne a dans l'isolant. Cette épaisseur a est directement reliée à la longueur d'atténuation de la lumière et ne fait en aucune façon intervenir le déplacement des porteurs puisque la durée de l'impulsion lumineuse est courte devant le temps de transit T_r .

Charge finale collectée en fonction de la tension de polarisation
échantillon de 10 microns

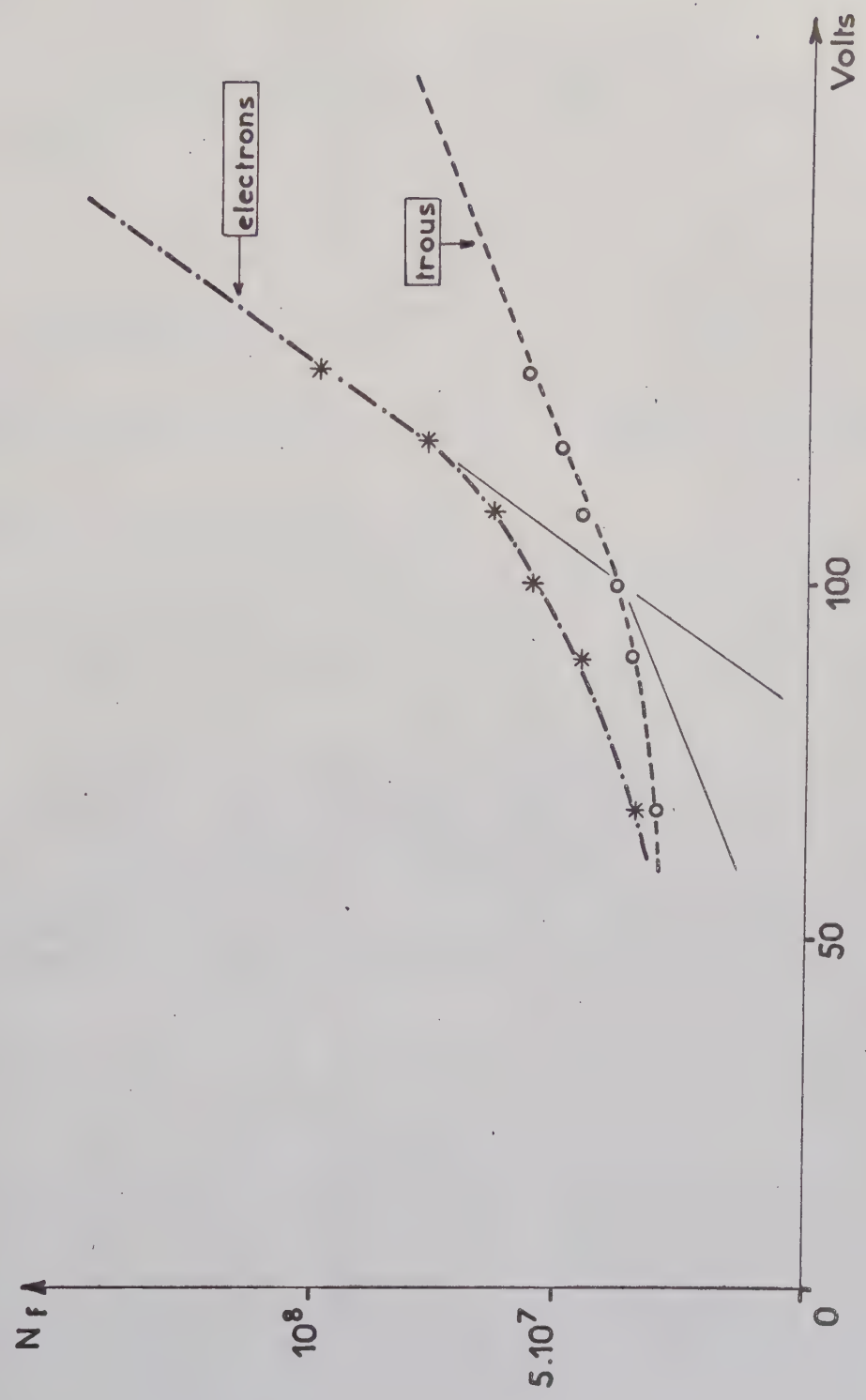


Fig :36

On peut donc définir un temps moyen Δt de séparation des deux nuages .

$$\Delta t = \frac{1}{2} \frac{ad}{(\mu_n + \mu_p)V}$$

Soit γ la constante de recombinaison $\frac{dn}{dt} = -\gamma np = \frac{dp}{dt}$

Nous pouvons évaluer la quantité $\Delta N = \Delta P$ de porteurs recombinés

$$\Delta N = \Delta P = -\gamma \Delta t \frac{N \cdot P}{aS}$$

où N et P représentent le nombre moyen d'électrons et de trous en présence et S la surface d'irradiation. Le nombre d'électrons qui finalement seront entraînés dans le volume sera donc

$$N - \Delta N = N \left[1 - \frac{\gamma d}{2(\mu_n + \mu_p)V} \cdot \frac{N}{S} \right]$$

en tenant compte du fait que $N = P$

La loi de Hecht ainsi modifiée s'écrit donc :

$$Q(T_{rn}) = e N \left[1 - \frac{\gamma d}{2(\mu_n + \mu_p)SV} \cdot \frac{N}{S} \right] \frac{\tau_{pn}}{T_{rn}} \left(1 - \exp - \frac{T_{rn}}{\tau_{pn}} \right)$$

ce qui se simplifie dans la région $T_{rn} \gg \tau_{pn}$ pour donner :

$$Q(T_{rn}) = e N \left[V - \frac{\gamma d N}{2S(\mu_n + \mu_p)} \right] \frac{\tau_{pn} \mu_n}{d^2}$$

la dépendance de $Q(T_r)$ en fonction de V doit être linéaire :

soit V_s la tension seuil et α la pente $Q(T_r) = \alpha[V - V_s]$

$$V_s = \frac{\gamma e N d}{2 S (\mu_n + \mu_p)}$$

$$\alpha = \frac{e N \tau_{pn} \mu_n}{d^2}$$

la constante γ peut donc être déterminée par le rapport

$$\frac{V_s}{\alpha} = \frac{\gamma d^3}{2 S (\mu_n + \mu_p) \mu_n \tau_{pn}}$$

b) Les résultats expérimentaux obtenus (fig. 36) montrent une asymptote linéaire aux forts champs. Les valeurs de γ ainsi déduites pour plusieurs échantillons (de 6 à 12 microns d'épaisseur) et les deux types de porteurs sont en bon accord.

Nous avons ainsi trouvé pour un échantillon typique de 10 microns d'épaisseur les valeurs suivantes (fig. 36)

$$V_{s_n} = 82^V$$

$$\alpha_n = 21.10^6 \text{ charges/Volt}$$

$$V_{s_p} = 38^V$$

$$\alpha_p = 6.10^6 \text{ charges/Volt}$$

d'où nous déduisons

$$\gamma = 2,4.10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec} \quad \text{par les électrons}$$

$$\gamma = 2,5.10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec} \quad \text{par les trous}$$

La cohérence satisfaisante de ces résultats nous confirme dans les hypothèses que nous avons faites; cependant pour assurer notre conviction, nous avons mesuré directement la constante de recombinaison en faisant se rencontrer deux couches de charges opposées.

a — Analyse du double signal

b — Signal "trous seuls"

c — Signal "electrons seuls"

Pour un échantillon de 10 microns et une polarisation de 130V.

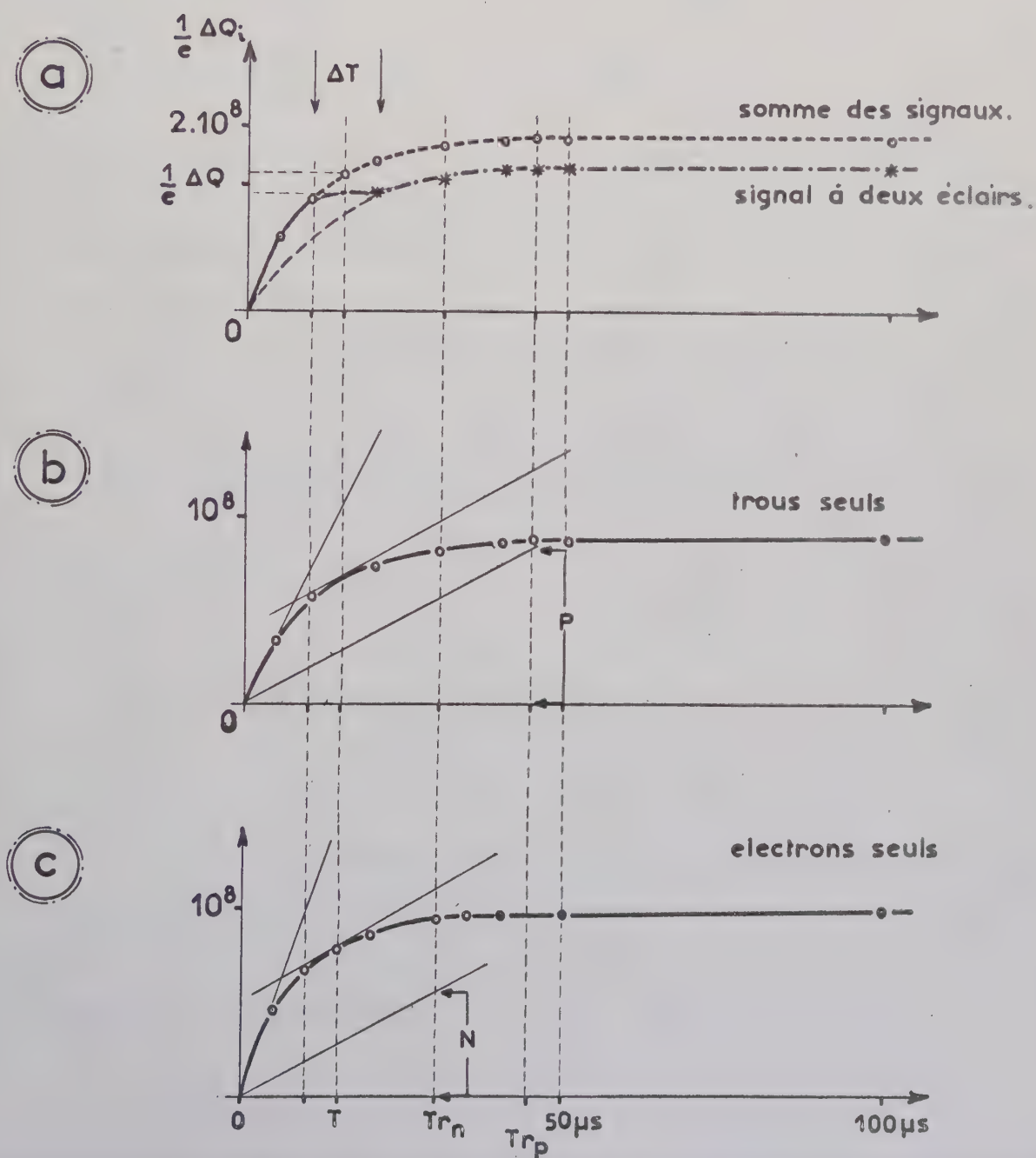


Fig : 37

N_o , N'_o , P_o , P'_o désignant chacun un nombre de charges initial, les équations de liaisons exprimant la conservation des charges s'écrivent :

$$\begin{cases} N_o \exp\left(-\frac{T}{\tau_{pn}}\right) - \Delta N = N'_o \exp\left(-\frac{T}{\tau_{pn}}\right) \\ P_o \exp\left(-\frac{T}{\tau_{pp}}\right) - \Delta P = P'_o \exp\left(-\frac{T}{\tau_{pp}}\right) \end{cases}$$

Donc en tenant compte de $\Delta N = \Delta P$, la différence moyenne à l'instant T , entre le signal "double éclair" et le signal obtenu en faisant la somme instantanée du signal "électrons seuls" plus signal "trous seuls" s'écrit :

$$2 \Delta Q(T) = Q_1(T) - Q_2(T) = e A \Delta N$$

$$A = \frac{\tau_{pn}}{T_{rn}} \left(\exp\left(\frac{T}{\tau_{pn}}\right) - 1 \right) + \frac{\tau_{pp}}{T_{rp}} \left(\exp\left(\frac{T}{\tau_{pp}}\right) - 1 \right)$$

d'où, en exprimant ΔN

$$\gamma = \frac{2 \Delta Q(T)}{e} \cdot \frac{S (\mu_n + \mu_p) V}{N(T) P(T) d A}$$

Un tel calcul est valable dans le cas de nos mesures, car

- les quantités de charges initialement injectées sont assez éloignées des conditions de charge d'espace (1 % pour les plus fortes tensions). Il n'y a donc pas lieu de considérer l'influence mutuelle des électrodes au moment de l'injection (cf. Delacote réf. 103).

- d'autre part un calcul simple montre que l'influence mutuelle des deux charges opposées lorsqu'elles se rapprochent n'est pas suffisante pour modifier de façon notable le champ électrique appliqué. Sur l'échantillon typique de 10 microns cité en référence (tableau III), on vérifie que pour un champ extérieur appliqué supérieur à 10^5 volts/cm, le champ induit par les charges, lorsque les deux nuages ne sont séparés, par exemple, que de 1 micron, vaut

$$\mathcal{E} \simeq \frac{NP_e}{d} \simeq 10^3 \text{ volts/cm.}$$

Il n'y a donc pas à craindre que le signal soit perturbé. On constate d'ailleurs expérimentalement sur nos signaux que la courbe somme et la courbe "double éclair" se superposent très exactement jusqu'au moment de la recombinaison. Ces conditions particulières ne sont pas vérifiées lorsqu'on pratique ces mêmes mesures sur un cristal d'anthracène, il en résulte que le signal est plus complexe et conduit, si on l'analyse sans précaution, à une valeur trop faible de la constante de recombinaison (104).

b) Ce modèle a été vérifié dans le détail :

Nous rapportons ici quelques résultats obtenus sur un échantillon de 10 microns d'épaisseur (le même échantillon qui avait permis une première détermination de γ).

Nous avons tout d'abord porté (fig. 38) la variation de ΔT et T en fonction de $\frac{1}{V}$. Malgré la relative imprécision des mesures la linéarité des variations est bien démontrée. D'autre part, de la pente de $T = f\left(\frac{1}{V}\right)$ nous tirons $\mu_n + \mu_p = 4.10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V sec}$ alors que, en analysant indépendamment les deux signaux, nous trouvons :

$$\mu_n = 2,4.10^{-4} \text{ cm}^2$$

$$\mu_p = 1,7.10^{-4} \text{ cm}^2$$

en bon accord avec la précédente mesure.

Variation de l'instant T et de la durée ΔT du recouvrement
 en fonction de $\frac{1}{V}$
 pour un échantillon de 10 microns

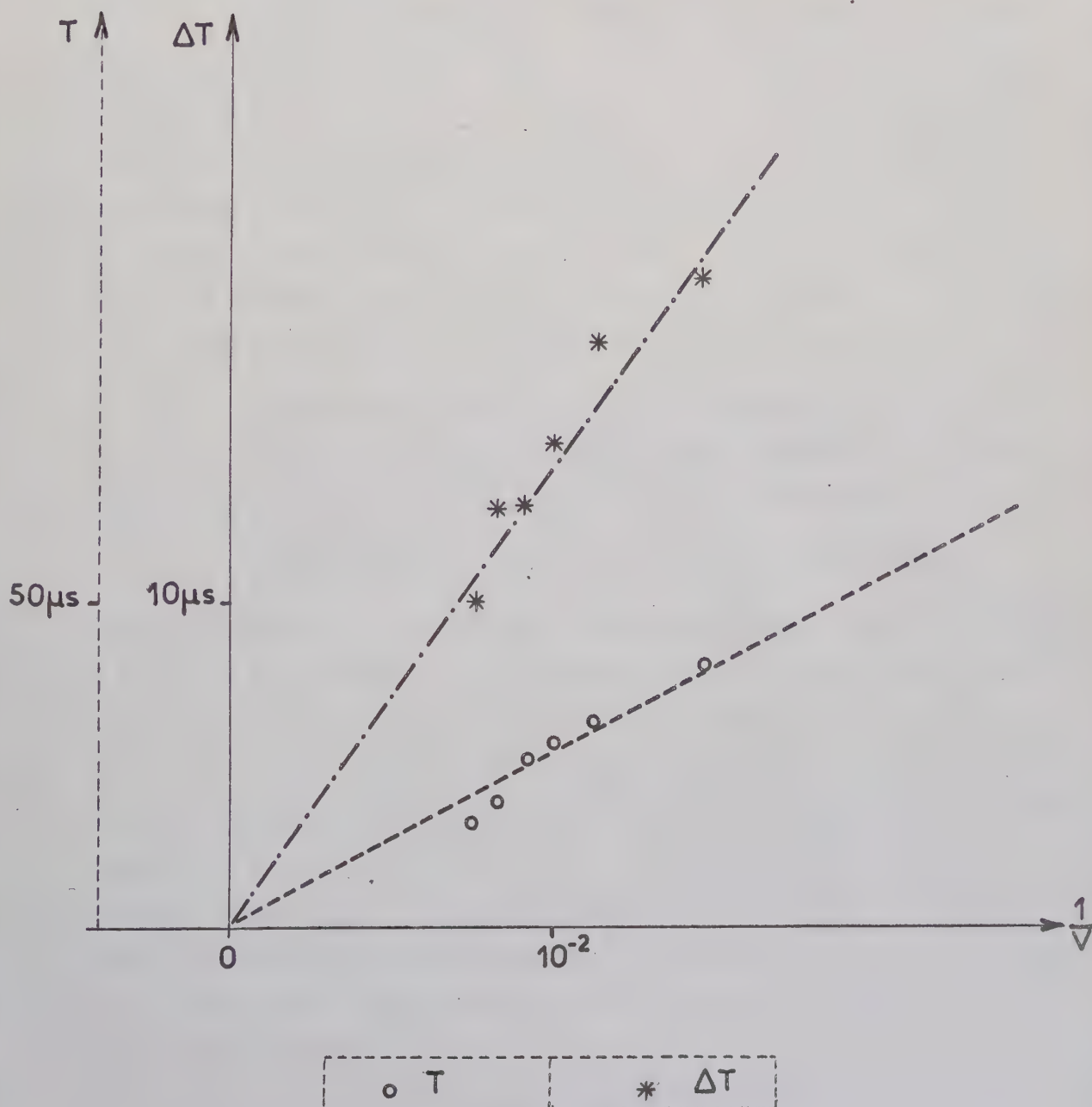


Fig:38

En tableau III, nous avons porté les différentes mesures de γ pour différentes tensions et différentes intensités d'éclairement; les valeurs de γ sont en bon accord ce qui justifie nos hypothèses et notre modèle.

Enfin, on peut noter à l'appui de notre modèle de recombinaison que lorsque l'échantillon est soumis à un flux lumineux permanent de l'ordre de $10^{14} - 10^{15}$ photons/sec.cm², on remarque une diminution sensible des signaux de flash. Cette valeur de flux lumineux correspond compte tenu du faible rendement quantique et de la durée de vie des paires électrons trous (10^{-4} sec.), à une densité permanente de paires de l'ordre de 10^8 /cm² qui interfèrent avec les 10^9 porteurs/cm² créés par le flash et accélèrent la recombinaison initiale.

Il est à noter également que les longueurs d'ondes les plus efficaces pour cet éclairement permanent correspondent aux régions de forte absorption de la phtalocyanine, ce qui est cohérent.

Cependant, il est utile de faire ici une remarque :

La valeur de "a" ($a \simeq 2,5 \cdot 10^{-4}$ cm) déterminée en lumière blanche à partir de la pente de ΔT en fonction de $\frac{1}{v}$ semble assez importante et il peut paraître étrange, avec une telle épaisseur de création de paires, de ne pas observer la collection des porteurs de signe opposé dans les expériences à un seul éclair. En fait, ce phénomène se produit pendant un temps relativement court au début du signal et il est, de plus, masqué, d'abord par le fait que l'impulsion lumineuse n'est pas instantanée et ensuite du fait de l'importante recombinaison pendant le temps de recouvrement, recombinaison qui diminue rapidement le nombre de charges mobiles.

V volts	T μsec	ΔT μsec	Trn μsec	Trp μsec	A	N 10^7	P 10^7	$\frac{2}{e} \Delta Q$ 10^6	γ $10^{-8} \text{cm}^3/\text{s}$
68	40	20	56	85	4,7	0,97	2,24	7	2,4
90	31	18	46	70	1,13	1,82	3,15	7	1,7
100	28	15	41	66	2,8	2,8	3,15	10,5	2
110	26	13	37	55	2,68	2,8	3,64	10,5	2,05
120	19	13	33	49	1,73	4,9	3,85	14	2,5
130	15	10	31	45	1,28	5,6	4,8	14	2,5
130	15	10	31	45	1,28	5,6	8,4	18	2,9

Tableau 3

A la précision de nos mesures cette collection n'affecte pas de façon appréciable la forme initiale du signal et le temps de piégeage τ_p peut être déterminé de façon assez précise sur un intervalle de $50 \mu s$; cependant lorsque l'épaisseur de l'échantillon devient inférieure à 6 microns, alors la déformation commence à apparaître en début de signal.

Simultanément à nos travaux, une semblable expérimentation a été conduite sur les monocristaux d'antracène (Delacote (103) et Delany-Hirsch (101)) donnant pour γ une valeur un peu faible

$$\gamma = 2,25 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s} \quad \text{par rapport à la théorie de capture coulombienne de Langevin (105)} \quad \gamma = \frac{4\pi(\mu_n + \mu_p)e}{\varepsilon} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{sec.}$$

(μ_n et μ_p sont supposées isotropes). L'explication de cet écart tient probablement dans le fait que les auteurs n'ont pas fait intervenir dans la variation de charge mesurée le terme d'interaction des charges opposées entre elles (cf. page 124); les travaux plus récents de Helfrich - Schneider (46) et Silver - Sharma (106) sont en meilleur accord avec le modèle de Langevin.

Un tel mécanisme de capture appliqué à notre détermination de γ conduirait donc à admettre une même valeur pour la section

$$\text{efficace } \sigma = \frac{\pi e^4}{4(\varepsilon kT)^2} \approx 7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \quad \text{donc une vitesse thermique moyenne des porteurs } v_{th} = 3 \cdot 10^4 \text{ cm/s.}$$

La vérification de ce point pourrait être donnée par la dépendance de γ en fonction de la température.

V-II VARIATION DES QUANTITES DE CHARGE

Nous avons enfin tenté brièvement d'étudier la variation des quantités de charges injectées, à la lumière des résultats déjà obtenus.

V-II-1 Injection retardée

Tout d'abord nous avons essayé d'obtenir quelques renseignements au sujet de l'origine de la charge retardée; nos efforts dans ce domaine pour parvenir à une conclusion ont été vains : les résultats tant pour la mesure de Q_d que pour celle de τ_d sont jusqu'à présent trop aléatoires et irréproductibles.

Pour les électrons les temps caractéristiques de dépiégeage augmentent de $300 \mu s$ pour les faibles tensions jusqu'à $2 ms$ pour les plus fortes tensions.

Pour les trous, nous avons observé une variation dans le même sens mais moins importante $200 \mu s < \tau_p < 500 \mu s$.

La présence ou non de SiO ne modifie en rien les temps de transit τ_r ou de piégeage τ_p tandis que les temps de dépiégeage τ_d semblent plus stables en l'absence de SiO.

En éclairage rouge ($6400 \text{ \AA}$) fortement absorbé on note une augmentation de la charge dépiégée tandis qu'en éclairage bleu ($4600 \text{ \AA}$) moins absorbé, celle-ci diminue de façon notable.

Il est toutefois possible de faire à ce sujet quelques commentaires. L'existence de cette charge retardée avait déjà été observée par Kearns et al en photoconductivité de surface sur des films minces de H_2Pc (51).

Repartition spectrale sur chaque face d'un même échantillon
Longueur d'atténuation de la lumière

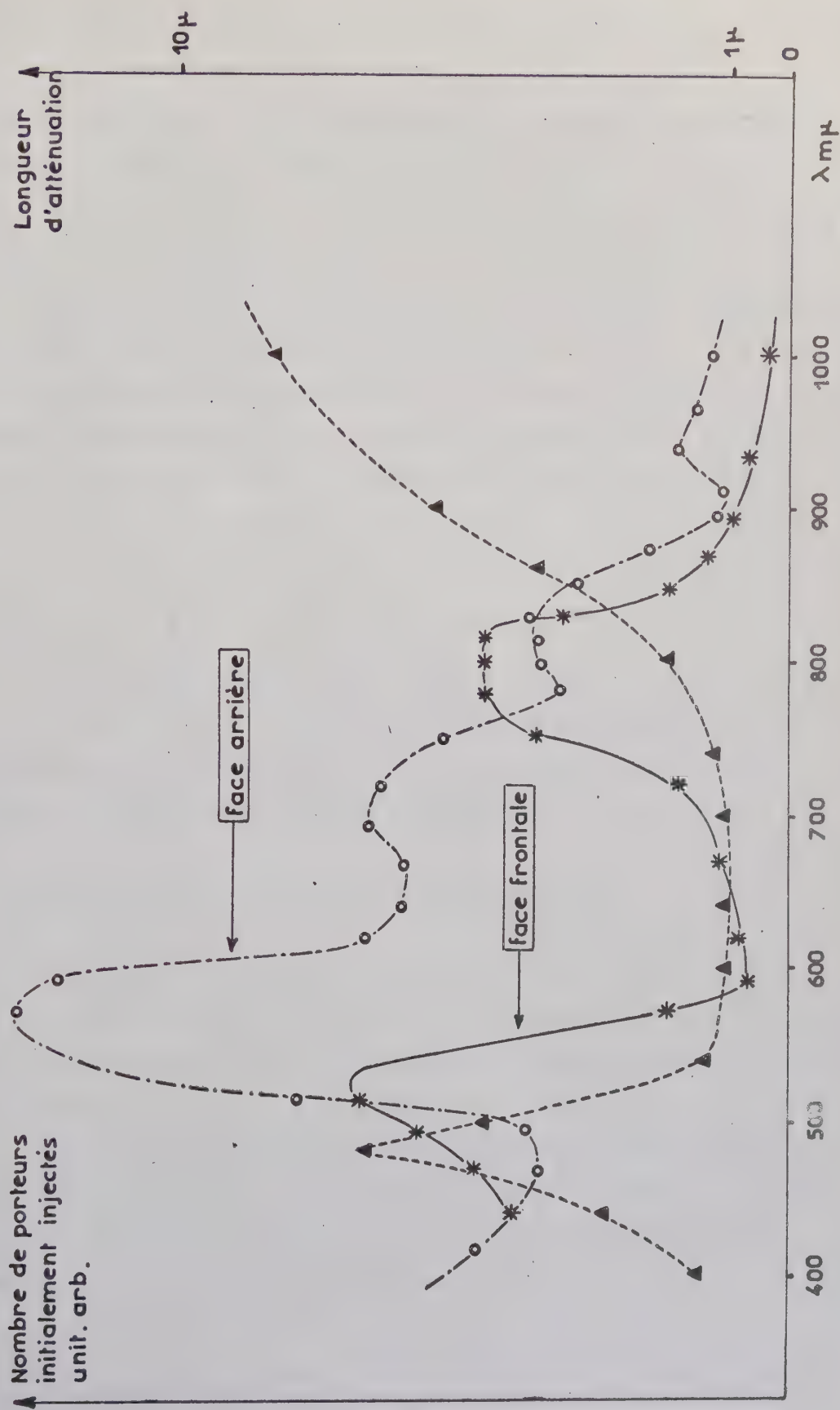


Fig:39

Leurs estimations sont en bon accord avec nos mesures : le temps caractéristique étant de l'ordre de quelques centaines de microsecondes. Dans cette première approche, le niveau responsable du dépiégeage avait été supposé être le niveau triplet le plus bas. Mais une telle interprétation peut être immédiatement éliminée à cause de la durée de vie de l'état triplet de CuPc : de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-6} sec. (33). A la lumière de nos observations, il semblerait plus exact d'associer le dépiégeage à un piège localisé en surface (88). En effet, on observe une variation dans la proportion de charge dépiégée par rapport à la charge totale lorsque l'on change de longueur d'onde excitatrice : les longueurs d'onde fortement absorbées donnant lieu à un dépiégeage plus intense que celles absorbées plus profondément.

D'autre part, nous avons également observé une diminution de τ_d en présence d'un éclaircissement permanent (variation de la composante longue de Kearns et al (51)). Les longueurs d'onde les plus efficaces étant toujours les plus absorbées.

V-II-2 Charge directe injectée, réponse spectrale

A l'aide de l'ensemble de filtres étalonnés décrit au chapitre II, nous avons relevé la variation des quantités de charges directement injectées en fonction de la longueur d'onde excitatrice (entre 400 et 1000 $m\mu$).

Si les résultats obtenus pour les deux polarités d'injection et sur une même face sont comparables, à de faibles différences près, il n'en va pas de même si l'on compare les spectres correspondant à l'une et l'autre face de l'échantillon (cf. fig. 39).

Création de paires en fonction de
l'intensité lumineuse incidente.

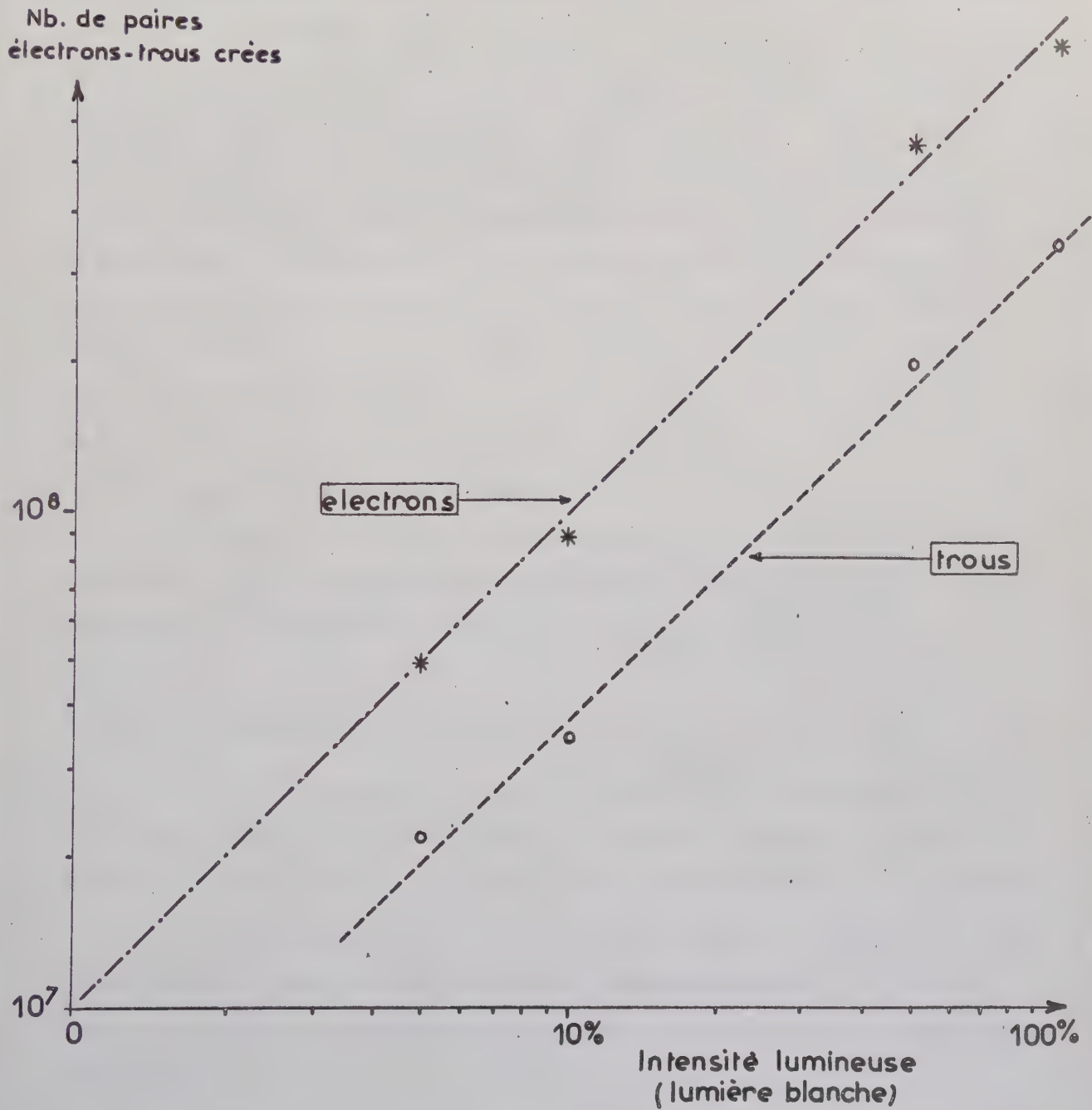


Fig:40

Le fait n'est pas nouveau puisque Kearns et al (51) , puis Day et Williams (49) l'avaient observé. Ce qui semble par contre étonnant c'est que nos résultats sont exactement inverses de ceux de Kearns : les rôles des faces frontales (face correspondant au support sur lequel on a effectué le dépôt de CuPc) et arrières (face libre de la couche mince sur laquelle on a plaqué la dernière électrode) étant permutés. Nous ne voyons à cela aucune autre interprétation qu'une erreur de ces auteurs. D'autre part, les expériences sur monocristaux (107) (108) montrent que le fait de placer l'échantillon sous vide affaisse la région $6000 \text{ \AA} - 7000 \text{ \AA}$ tandis que la région violette est exaltée. L'auteur attribue cet effet à une désorption d'oxygène, ce qui semblerait cohérent avec nos observations : la face libre de la lame mince adsorbe de l'oxygène lors de son passage à l'air, tandis que la face frontale (contre le support) reste relativement pure. Cet oxygène serait alors responsable de la modification du spectre de photocréation au même titre qu'il est responsable de la modification de l'énergie d'activation (43) (47) (109).

V-II-3 Rendement quantique

Il a été possible à l'aide du modèle de recombinaison et de transport que nous avons développé de remonter au nombre de paires électron-trou au temps $t = 0$, participant immédiatement à la conduction.

La variation de N_0 avec le flux lumineux en lumière blanche représentée figure 40 montre une dépendance linéaire de N_0 en fonction du nombre de photons incidents et ceci quelle que soit la polarité ou la face concernée.

Kearns et al avaient trouvé pour les couches minces de H_2Pc une différence de comportement : le courant photoélectrique variant en $J_{lum}^{\frac{1}{2}}$ avec $\frac{1}{3} < \gamma < \frac{1}{2}$ sur la face frontale et avec $\frac{1}{2} < \gamma < 1$ sur la face arrière.

en $\sqrt{J_{lum}}$ Cependant sur les monocristaux de la forme β la variation est observée par différents auteurs (108).

Il semblerait donc consistant d'imaginer une création directe de porteurs n et p , en accord avec Heilmeier et Warfield (110).

Le courant de photoconduction (pour les fortes intensités lumineuses utilisées : 10^{14} photons/sec/cm²) est alors limité par recombinaison bimoléculaire (57) (111) (112) (113)

$$J = e n \frac{\tau_p}{T_r}$$

avec n tel que $\frac{dn}{dt} = -\gamma n^2 = \rho J_{lum}$

$$J = e \frac{\tau_p}{T_r} \sqrt{\frac{\rho J_{lum}}{\gamma}}$$

Nous avons pu estimer le rendement quantique ρ en lumière blanche : $10^{-3} < \rho < 10^{-2}$ porteurs/photons en accord avec Terenin et al (52). La faible valeur de ce rendement ne signifie pas à priori que la création de porteurs doive se faire par l'intermédiaire d'excitons de courte durée de vie (52) (110), la surface ayant certainement une influence particulière (1) (35).

CONCLUSION

Rappelons donc brièvement les résultats obtenus : nous pouvons classer les paramètres déterminés en trois catégories .

Tout d'abord les propriétés de transport : la faiblesse des mobilités mesurées met en doute la validité de l'hypothèse de l'électron délocalisé; le type de variation de la mobilité en fonction de la température est cohérent avec d'autres observations expérimentales sur différents matériaux à faible mobilité, mais la question des mécanismes de transport et de diffusion reste pendante (114). Seule la variation activée observée pour les mobilités électroniques peut être interprétée de façon relativement convaincante par l'influence de pièges peu profonds dont la profondeur a été mesurée et la densité estimée.

Ensuite, supposant "un niveau de conduction" pour les électrons et les trous, la cinétique d'équilibre des populations de Shockley-Read (115) alliée à la théorie de l'injection nous a permis de situer une bande de pièges répartis uniformément, dont la densité, la position et l'épaisseur sont déterminées. Ces pièges sont responsables des décroissances observées pour les signaux électroniques; il est alors possible, en admettant la valeur de la vitesse thermique suggérée par la valeur de la constante de recombinaison et le modèle coulombien ($V_{th} = 3.10^4$ cm/sec), d'évaluer la section efficace moyenne de ces pièges :

$$\sigma_t = \frac{1}{N_t \tau_p v_{th}} = 7.10^{-16} \text{ cm}^2 = 7 \text{ \AA}^2$$

Cette valeur est en général (45) caractéristique d'un piège électriquement neutre. On peut comparer cette valeur à la surface de la molécule

$$\sigma_{mol} \simeq 100 \text{ \AA}^2.$$

Tous ces résultats sont rassemblés sur un schéma d'ensemble (fig.41).

Enfin, le problème du mécanisme de création de porteur a été abordé, nos observations sont en accord avec un processus de création directe de paires par opposition au cas de l'anthracène pour lequel on s'oriente de plus en plus vers un mécanisme de surface. La répartition spectrale de cette création est différente suivant la face sur laquelle on travaille et le rendement quantique est assez faible.

Il est utile de comparer l'ensemble de nos résultats avec ceux déjà publiés.

- L'effet Hall : plusieurs auteurs rapportent des mesures d'effet Hall sur monocristaux de CuPc.

SCHEMA DE STRUCTURE PROPOSE

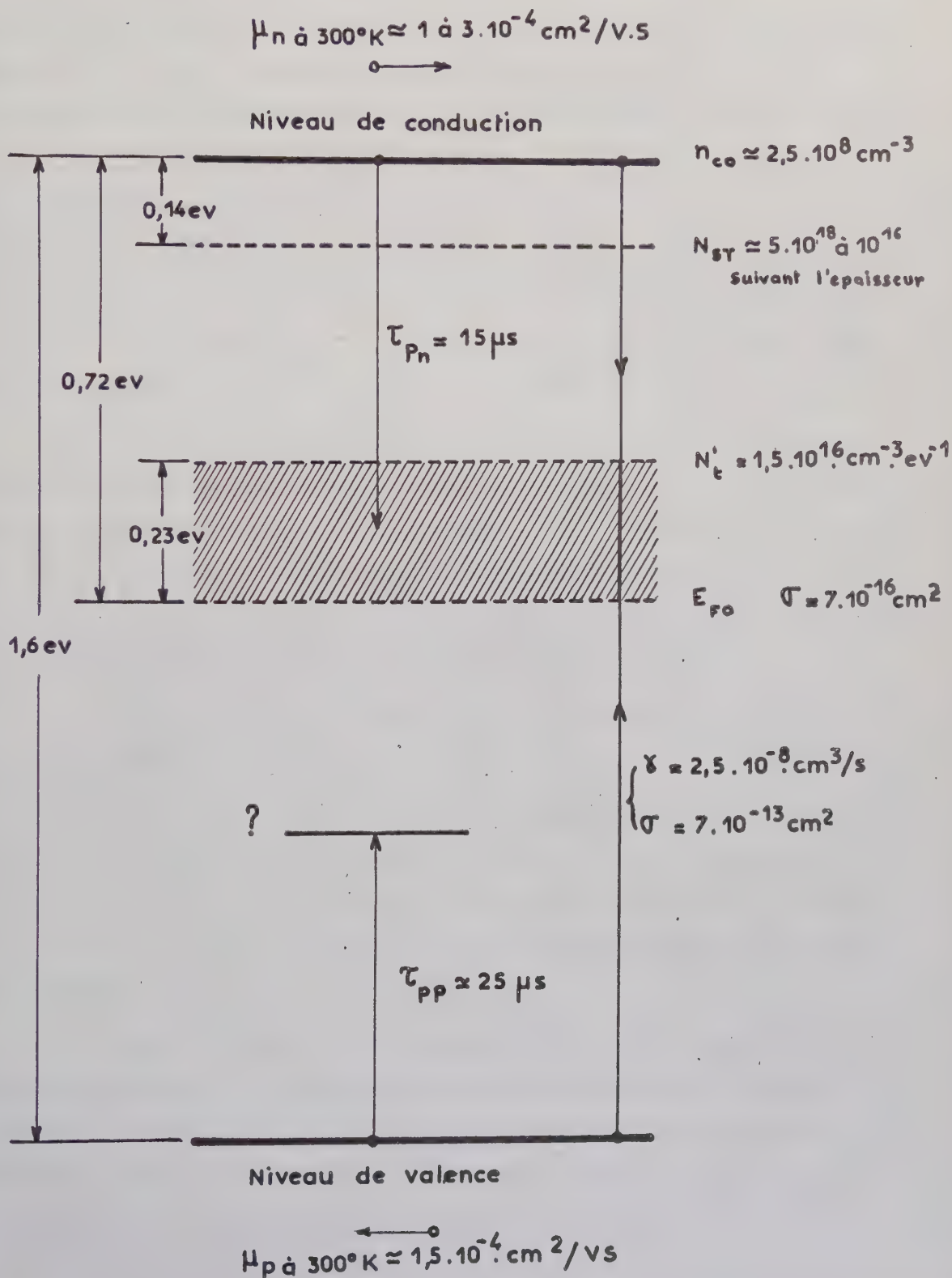


Fig:41

Delacote (46) trouve une mobilité Hall correspondant à un déplacement de trous : $\mu_H = 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à 400°K , variant en T^{-3} .

Heilmeyer et Harrison (50) de leur côté trouvent une valeur plus faible

$\mu_H = 75 \text{ cm}^2/\text{V. sec.}$ La tension Hall est négative et change de signe à 400°K .

Cependant, plus récemment, ces mêmes mesures, reprises par Hamann (97) semblent donner des valeurs encore plus faibles et variables avec l'atmosphère environnante. Il est donc possible que la technique même de la mesure de l'effet Hall doive être reconsidérée.

Quelques essais d'injection électrique en impulsions nous permettent de supposer que la mobilité électronique dans les monocristaux, dans la direction de l'axe c' est d'environ $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V sec.}$ L'incertitude de positionnement des électrodes prévient une plus grande précision. L'interprétation de ces données expérimentales incertaines par un phénomène d'effet Hall inverse (53) est peut être un peu hardie.

De toute façon, il semble que les mobilités de porteurs soient plus faibles dans les lames minces que dans les monocristaux, ce qui est prévisible. Les précédentes mesures effectuées sur films minces de H_2Pc par Kearns, Calvin Tollin donnent pour μ des valeurs de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ tant par la décroissance photoélectrique que par la résonnance de spin (51). C. Hamann obtient la même valeur par effet Seebeck (116).

Pour recouper nos déterminations de μ et pour avoir également une idée de la répartition des électrons dans la bande de conduction, nous avons tenté une mesure de masse effective par la méthode de glissement du front de bande d'absorption ou présence d'un champ électrique intense (effet Franz-Keldysch) (117).

Aucune modulation de transparence n'a pu être détectée, bien que les champs électriques appliqués aient été intenses ($E > 10^6$ V/cm), ce qui semble confirmer l'importance des masses effectives, si toutefois l'absorption ne se fait pas par l'intermédiaire d'excitons.

Il est également important de savoir si le matériau est de type p ou n, ou bien si, comme cela avait été admis au tout début, les impuretés ont une influence négligeable sur la position du niveau de Fermi. Les résultats précédents laissent planer un doute (52) à ce sujet. Notre travail semble prouver que le matériau est de type n. L'origine du niveau donneur à 0,14 eV sous la bande de conduction n'a pas pu être déterminée de façon précise, on comparera cependant la densité ($N_{ST} \simeq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) de ces niveaux pour les épaisseurs de couche importantes à la densité d'atomes d'oxygène adsorbés (10^{17} électrons non appariés par cm^3) déterminée par résonance de spin sur monocristal CuPc (Heilmeier-Harrison (50) - Harrison Assour (118)).

Enfin, nous avons mis en évidence un phénomène d'émission retardée de porteurs à partir de la surface.

Heilmeier et Zanoni (54) ont également étudié les propriétés des surfaces de films minces de CuPc dans le but de moduler les états de surface (transistor Weimer) : Une première expérience a consisté à étudier la conductivité de surface en présence d'un champ électrique perpendiculaire. Les auteurs ont montré que la surface était de type p en accord avec notre schéma (cf. fig. 41) et que la courbure des bandes se faisait vers le haut. Ils ont déduit de leurs mesures une répartition de pièges de surface; ils ont pu également montrer que la phénanthroline se comportait comme un donneur et l'orthochloranile comme un accepteur. Enfin les résultats opposés fournis par l'étude des tensions photoélectriques de surface ont été interprétés en faisant intervenir l'effet Demmer (supposant $\mu_p > \mu_n$).

Nos résultats semblent montrer une situation plus complexe due à la charge injectée avec retard à partir de la surface. De toutes façons, nous avons constaté que les conductivités variaient au moins d'un facteur 10^3 lors du passage de la lame à l'air.

Il serait intéressant de reprendre les mesures de Heilmeyer Zanoni entièrement sous vide et compte tenu de nos déterminations de μ_n et μ_p .

Nous avons pu au cours de ce travail montrer qu'il était possible d'étudier les propriétés électroniques des couches minces de phtalocyanine de cuivre au moyen de deux outils très puissants : l'injection électrique à partir d'un contact ohmique et l'injection optique pulsée par la méthode du compteur de charge.

Nous avons ainsi déterminé les mobilités des porteurs ainsi que leur variation avec la température. Ces résultats, en bon accord avec les données expérimentales traditionnelles, n'ont pu aboutir à l'interprétation théorique des mécanismes de transport et de diffusion, problème général se posant à propos de toutes les substances à faible mobilité.

Il a cependant été possible, dans l'approximation habituelle des bandes, de développer un modèle phénoménologique général cohérent dont les principaux paramètres ont été évalués.

Nous avons d'autre part expliqué les écarts à la loi de Hecht, observés sur ces couches, en termes de recombinaison directe bimoléculaires dont la constante a été retrouvée directement.

Nous avons pu, enfin, rapidement, développer quelques considérations sur le processus de création des paires électron-trou.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. FOX, M.M. LABES ed.
Physics and Chemistry of the Organic Solid State
(Interscience N.Y. 1963 et 1965)
Y. OKAMOTO, W. BRENNER
Organic Semiconductors (Reinhold 1964)
C.G.B. GARRETT dans N.B. HANNAY
Semiconductors (Reinhold 1959)
H. KALLMANN ed.
Symposium on electrical conductivity in organic crystals
(Interscience 1961)
J.J. BROPHY, J.W. BUTTREY ed.
Organic Semiconductors (Macmillan C° 1962)
- 2 A. POCCHETTINO
Atti Accad. Lincei Rediconti 15 355 (1906)
- 3 A.T. VARTANYAN
Zhur. Fiz. Khim 20 1065 (1946)
22 769 (1948)
D.D. ELEY
Nature 162 819 (1948)
- 4 H. AKAMATU, H. INOKUCHI, Y. MATSUNAGA
Nature 173 168 (1954)
- 5 R.G. KEPLER
Phys. Rev. 119 1226 (1960)
et réf. (1) - Brophy
réf. (1) - Kallmann

- 6 O.H. LEBLANC
J. Chem. Phys. 33 626 (1960)
- 7 G.D. THAXTON, R.C. JARNAGIN, M. SILVER
J. Chem. Phys. 66 2461 (1962)
- 8 S.H. GLARUM
J. Phys. Chem. Sol. 24 1577 (1963)
- 9 O.H. LEBLANC
J. Chem. Phys. 35 1275 (1961)
- 10 F. SEITZ
Théorie moderne des Solides (Masson et Cie 1949)
- 11 J.N. MURRELL
Mol. Phys. 4 205 (1961)
- 12 L. FRIEDMAN
Phys. Rev. 133A 1668 (1964)
Phys. Rev. 140A 1649 (1965)
- 13 O.H. LEBLANC
J. Chem. Phys. 39 2395 (1963)
- 14 P. GOSAR, SANG IL CHOI
Phys. Rev. 150 529 (1966)
G.L. SEWELL
Phil. Mag. 3 1361 (1958)
- 15 H. FROHLICH, G.L. SEWELL
Proc. Phys. Soc. 74 643 (1959)
- 16 G. DELACOTE, M. SCHOTT
SS com. 4 177 (1966)
- 17 J. DRESNER
Phys. Rev. 143 558 (1966)
- 18 R.M. GLAESER, R.S. BERRY
J. Chem. Phys. 44 3797 (1966)

- 19 J.I. KATZ, S.A. RICE, SANG IL CHOI, J. JORTNER
J. Chem. Phys. 39 1683 (1963)
R. SILBEY, J. JORTNER, S.A. RICE, M.T. VALA
J. Chem. Phys. 42 733 (1965)
J. Chem. Phys. 43 2925 (1965)
- 20 T. HOLSTEIN
An Phys. 8 325 (1959)
An Phys. 8 343 (1959)
- 21 C.G. KUPER, G.D. WHITFIELD ed.
Polarons and Excitons (Oliver and Boyd 1963)
- 22 J. YAMASHITA
J. Appl. Phys. 32 2215 (1961)
- 23 T. KUROSAWA
J. Phys. Soc. Jap. 15 1211 (1960)
- 24 R.A. KELLER, H.E. RAST
J. Chem. Phys. 36 2640 (1962)
- 25 R.H. TREDGOLD
Proc. Phys. Soc. 80 807 (1962)
- 26 Y. TOYOZAWA
Prog. Theor. Phys. 26 29 (1961)
- 27 L. FRIEDMAN
Electronic Processes in Low mobility Solids
Sheffield 1966 -non publié-
- 28 S. CHOI, S. RICE
Phys. Rev. Letters 8 410 (1962)
J. Chem. Phys. 38 366 (1963)
- 29 A.S. DAVYDOV
Theory of molecular excitons (Mc Graw Hill 1962)

- 30 H.P. KALLMAN, M. POPE
J. Chem. Phys. 36 2482 (1962)
- 31 R.G. KEPLER, R.E. MERRIFIELD
Phys. Rev. 132 1173 (1963)
- 32 M. SILVER, D. OLNESS, M. SWICORD, R.C. JARNAGIN
Phys. Rev. Lett. 10 12 (1963)
M. SILVER, S.Z. WEISZ, J.S. KIM, R.C. JARNAGIN
J. Chem. Phys. 39 3163 (1963)
G. CASTRO, J.F. HORNIG
J. Chem. Phys. 42 1459 (1965)
- 33 G.H. HEILMEIER
Thèse (Princeton N.J. -1962)
- 34 W. HELFRICH, W.C. SCHNEIDER
Phys. Rev. Letters 14 229 (1965)
J. Chem. Phys. 44 2902 (1966)
Phys. Rev. Letters 16 401 (1966)
S.Z. WEISZ, R.C. JARNAGIN, M. SILVER, M. SIMHONY,
J. BALBERG
J. Chem. Phys. 40 3365 (1964)
- 35 M. SILVER, M.L. SWICORD, R.C. JARNAGIN, A. MANY,
S.Z. WEISZ, M. SIMHONY
J. Phys. Chem. Sol. 23 419 (1962)
- 36 M. SILVER, J.R. RHO, D. OLNESS, R.C. JARNAGIN
J. Chem. Phys. 39 3030 (1963)
- 37 P. MARK, W. HELFRICH
J. Appl. Phys. 33 205 (1962)
- 38 F.H. MOSER, A.L. THOMAS
Phtalocyanine Compounds (Reinhold 1963)
- 39 P.A. BARRETT, G.E. DENT, R.P. LINDSTEAD
J. Chem. Soc. 1719 (1936)

- 40 R.E. ROBERTSON
Determination of Organic Structures by Physical
Methods (Academic Press 1962) et Organic Crystals
and Molecules (Cornell Univ. Press N.Y. 1953)
- 41 G. DELACOTE
Thèse de 3° Cycle - Paris (1962)
- 42 F.W. KARASEK, J.C. DECIUS
J. am. Chem. Soc. 74 4716 (1952)
- 43 S.E. HARRISON, K.H. LUDEWIG
J. Chem. Phys. 45 1343 (1966)
- 44 K. WIHKSNE, A.E. NEWKIRK
J. Chem. Phys. 34 2184 (1961)
C.Y. LIANG, E.G. SCALCO
J. electrochem. soc. 110 779 (1963)
J.W. EASTES
Am. Cyanamid C° U.S. patent 2.770.629 (1956)
- 45 C. HAMANN
Naturwiessenschaften 50 327 (1963)
- 46 G. DELACOTE, M. SCHOTT
Physica Stat. Sol. 2 1460 (1962)
- 47 J.M. ASSOUR, S.E. HARRISON
J. Phys. Chem. Sol. 26 669 (1965)
- 48 P.E. FIELDING, F. GUTMAN
J. Chem. Phys. 26 411 (1957)
- 49 P. DAY, J.P. WILLIAMS
J. Chem. Phys. 37 567 (1962)
J. Chem. Phys. 42 4049 (1965)
M. SCHOTT
J. Chem. Phys. 44 429 (1966)

- 50 G.H. HEILMEIER, S.E. HARRISON
Phys. Rev. 132 2010 (1963)
- 51 G. TOLLIN, D.R. KEARNS, M. CALVIN
J. Chem. Phys. 32 1013 (1960)
32 1020 (1960)
34 2022 (1961)
34 2026 (1961)
- 52 A. TERENCE, E. PUTZEIKO, I. AKIMOV
Disc. Fac. Soc. 27 83 (1959)
- 53 G.H. HEILMEIER
Organic Crystal Symposium (Chicago 1965)
- 54 G.H. HEILMEIER, L.A. ZANONI
J. Phys. Chem. Sol. 25 603 (1964)
- 55 H.K. HENISCH
Rectifying metal-semiconductor contacts (Oxford 1957)
- 56 A. MANY, Y. GOLDSTEIN, N.B. GROVER
Semiconductor Surfaces (North Holland C° 1965)
- 57 A. ROSE
Ecole d'Eté - Gand (1961) et Cours d'état solide
(Princeton University)
- 58 A. ROSE
Concept in Photoconductivity and allied problems
(John Wiley 1963)
M. SCHOTT (traduit par)
Photoconduction et problèmes annexes
(Monographie Dunod 1966)
- 59 R.W. SMITH
Phys. Rev. 97 1525 (1955)

- 60 R. W. SMITH, A. ROSE
Phys. Rev. 97 531 (1955)
- 61 A. ROSE
Phys. Rev. 97 1538 (1955)
- 62 N. F. MOTT, R. W. GURNEY
Electronic processes in ionic crystals
(Oxford University Press 1940)
- 63 R. H. BUBE
J. Appl. Phys. 33 1733 (1962)
J. Appl. Phys. 32 1621 (1961)
Photoconductivity of Solids (Wiley - 1960)
- 64 A. SUSSMAN
Electrochemical Soc. meeting Pittsburgh (1963)
- 65 R. A. SMITH (par exemple)
Semiconductors (Cambridge Univ. Press 1961)
- 66 M. L. SWICORD
Thèse (MS degree) Université de Caroline du Nord
(U.S.A.) (1963)
- 67 A. MANY, M. SIMHONY, Y. GRUSHKEVITZ
J. Phys. Chem. Sol. 26 1925 (1965)
- 68 M. SIMHONY, J. GORELICK
J. Phys. Chem. Sol. 26 1133 (1965)
J. Phys. Chem. Sol. 26 2077 (1965)
- 69 J. L. HARTKE
Thèse - Université de l'Illinois (U.S.A.) (1961)
Phys. Rev. 125 1177 (1962)

- 70 W.E. SPEAR, J. MORT
 Proc. Phys. Soc. 81 130 (1963)
- W.E. SPEAR
 J. Phys. Chem. Sol. 21 110 (1961)
 Proc. Phys. Soc. 76 826 (1960)
- J. MORT, W.E. SPEAR
 Phys. Rev. Letters 8 314 (1962)
- 71 K. HECHT
 Physik 77 235 (1932)
- 72 W.E. SPEAR, H.P.D. LANYON
 Proceedings International Conference on
 Semiconductor Physics (Prague 1960) T3
- 73 R. RAMAN, S.P. Mc GLYNN
 J. Chem. Phys. 40 515 (1964)
- R. RAMAN, L. AZARRAGA, S.P. Mc GLYNN
 J. Chem. Phys. 41 2516 (1964)
- 74 R. GOMER
 Rev. Sci. Inst. 24 993 (1953)
- 75 P. DEVAUX, M. SCHOTT
 Phys. Stat. Sol. 20 (1967)
- 76 R. CHAMINADE, A. FALCOZ
 Ensemble de détection des particules chargées
 au cyclotron de Saclay
- A. FALCOZ
 Communication privée
- 77 J. ROSS MACDONALD
 SS Electronics 5 11 (1962)
- 78 G.M. SUITS
 J. Appl. Phys. 28 454 (1957)

- 79 A. ROSE
Phys. Rev. 97 322 (1955)
- M.A. LAMPERT
Phys. Rev. 103 1648 (1956)
- 80 M.A. LAMPERT
Reports on Progress in Physics (1964)
- 81 M. SIMHONY, A. SHAULOF
Phys. Rev. 146 598 (1966)
- 82 A. MANY, S.Z. WEISZ, M. SIMHONY
Phys. Rev. 126 1989 (1962)
A. MANY, M. SIMHONY; S.Z. WEISZ, Y. TEUCHER
J. Phys. Chem. Sol. 25 721 (1964)
- 83 A. MANY, G. RAKAVY
Phys. Rev. 126 1980 (1962)
A. MANY, M. SIMHONY, S.Z. WEISZ, J. LEVINSON
J. Phys. Chem. Sol. 22 285 (1961)
- 84 G.M. DELACOTE, J.P. FILLARD, F.J. MARCO
Sol. State Comm. 2 373 (1964)
- 85 C. RHYS-ROBERTS, R.H. TREDGOLD
Proc. Phys. Soc. 76 497 (1960)
M.A. LAMPERT
J. Appl. Phys. 35 2971 (1964)
G.G. ROBERTS, R.H. TREDGOLD
J. Phys. Chem. Sol. 24 1263 (1963)
G.T. WRIGHT
SS Electronics 2 165 (1961)
- 86 J.P. FILLARD, P. QUEDEC
C.R.A.S. 263B 919 (1966)
- 87 E.K. PUTSEIKO
Dok. Ak. Nauk SSSR 132 1299 (1960)

- 88 C.R. WESGATE , G. WARFIELD
J. Chem. Phys. 46 94 (1967)
- 89 G. DELACOTE, J.P. FILLARD, M. SCHOTT
Sol. S. Com. 4 137 (1966)
- 90 A.E. MICHEL
Phys. Rev. 121 968 (1961)
- 91 P.N. KEATING, A.C. PAPADAKIS
Physique des semiconducteurs - Comptes rendus
du 7° Congrès International - Paris (1964)
(Dunod, éditeur) - (T2-14)
- 92 J.P. FILLARD, M. SCHOTT
C.R.A.S. 262B 1287 (1966)
- 93 D.J. GIBBONS
Electronic Processes in Low mobility Solids
Sheffield 1966 - non publié -
- 94 W.E. SPEAR, A.R. ADAMS
J. Phys. Chem. Sol. 27 281 (1966)
A.R. ADAMS, D.G. GIBBONS, W.E. SPEAR
Sol. S. Com. 2 387 (1964)
A.R. ADAMS, W.E. SPEAR
J. Phys. Chem. Sol. 25 1113 (1964)
- 95 K.K. THORNBURGH, C.A. MEAD
J. Phys. Chem. Sol. 26 1489 (1965)
- 96 D.C. HOESTEREY, G.M. LETSON
J. Chem. Phys. 41 675 (1964)
J. Phys. Chem. Sol. 24 1609 (1963)
- 97 C. HAMANN
Communication privée

- 98 F.C. BROWN, K. KOBAYASHI
J. Phys. Chem. Sol. 8 300 (1959)
- 99 R.K. AHRENKIEL, R.S. Van HEYNINGEN
Phys. Rev. 144 576 (1966)
- 100 P. DEVAUX, M. SCHOTT
C.R.A.S. 262B 631 (1966)
- 101 J.L. DELANY, J. HIRSCH
Sol. S. Com. 4 107 (1966)
- 102 J.P. FILLARD
à paraître
- 103 G. DELACOTE
C.R.A.S. 262B 958 (1966)
- 104 M. SCHOTT, M. SILVER, G. DELACOTE
Communication privée
- 105 P. LANGEVIN
Ann. Chim. Phys. 28 287 (1903)
- M. LAX
Phys. Rev. 119 1502 (1960)
- 106 M. SILVER, R. SHARMA
J. Chem. Phys. 46 692 (1967)
- 107 M. LAZERGES
Mémoire D.E.S. Paris (1964)
- 108 P. DEVAUX, M. SCHOTT, M. LAZERGES
Phys. S. Sol. 4 43 (1964)
- 109 J.A. BORNEMANN
J. Chem. Phys. 27 604 (1957)

- 110 G.H. HEILMEIER, G. WARFIELD, S.E. HARRISON
J. Appl. Phys. 34 2278 (1963)
- G.H. HEILMEIER, G. WARFIELD
J. Chem. Phys. 38 897 (1963)
J. Chem. Phys. 38 893 (1963)
- 111 Voir référence (38) page 76
- 112 N. ALMELEH, S.E. HARRISON
J. Phys. Chem. Sol. 26 1571 (1965)
- 113 T.S. MOSS
Optical Properties of Semiconductors
(Butterworths 1961) Appendice C
- 114 Electronics Processes in Low Mobility Solids
Conférence à l'Université de Sheffield 1966 (non publié)
- 115 W. SHOCKLEY, W.T. READ
Phys. Rev. 87 835 (1952)
- 116 C. HAMANN, M. STARKE
Phys. St. Sol. 4 509 (1964)
- 117 W. FRANZ
Z. Naturf. 13a 484 (1958)
- L.V. KELDYSCH
J.E.T.P. 34 1138 (1958)
- E. GUTSCHE, H. LANGE
Physique des Semiconducteurs (7° Congrès International - Paris 1964) Dunod
- 118 S.E. HARRISON, J.M. ASSOUR
J. Chem. Phys. 40 365 (1965)

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	-----	1
I	Phénomènes de transport dans les cristaux moléculaires -----	4
II	Création des porteurs -----	9
<u>CHAPITRE I</u>	- Propriétés de la phtalocyanine de cuivre et aperçu des méthodes d'étude utilisées	12
I-I	Le matériau -----	12
I-II	Propriétés électroniques connues -----	18
I-III	Les intentions -----	20
I-IV	Préparation des échantillons -----	36
<u>CHAPITRE II</u>	- Dispositifs expérimentaux -----	43
II-I	Injection électrique -----	43
II-II	Injection optique -----	51
<u>CHAPITRE III</u>	- Courants limités par la charge d'espace (SCLC) -----	60
III-I	La théorie de l'injection unique en présence de pièges : le modèle de Rose -----	60
III-II	Résultats expérimentaux -----	79

<u>CHAPITRE IV</u>	- Injection optique	89
IV-I	Hypothèse de départ	89
IV-II	Analyse des signaux	92
IV-III	Etude critique des résultats et paramètres mesurés	102
IV-IV	Variation des mobilités avec la température	108
<u>CHAPITRE V</u>	- Etude des quantités de charge mises en oeuvre dans l'injection optique	115
V-I	Ecart à la loi de Hecht et recombinaison	115
V-II	Variation des quantités de charge	129
<u>CONCLUSION</u>		139
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		143

DEUXIEME THESE

OPTIQUE NON LINEAIRE

Vu et permis d'imprimer

MONTPELLIER, le

Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER ,

Vu et approuvé

MONTPELLIER, le

Le Doyen de la Faculté
des Sciences ,

